

PAT-NO: JP02000343821A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000343821 A  
TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM  
PUBN-DATE: December 12, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME              | COUNTRY |
|-------------------|---------|
| KANBE, EMIKO      | N/A     |
| KADOTA, ATSUSHI   | N/A     |
| SHINKAI, MASAHIRO | N/A     |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME     | COUNTRY |
|----------|---------|
| TDK CORP | N/A     |

APPL-NO: JP11157789

APPL-DATE: June 4, 1999

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide recording layers with neutrality, good stability and low cost by applying a coating fluid containing a metal complex coloring matter and using a specified non-halogen alcohol as a solvent.

SOLUTION: Recording layers 13 and 23 on bases 12 and 22 of an optical recording disk 10 are formed by using a coloring matter containing a coating fluid in the spin coating process. The recording layers containing metal complex coloring matters are formed by applying a coating fluid using a non-halogen alcohol of -10&deg;C or lower melting point and 80-180&deg;C boiling point thereon for coating. As the metal complex coloring

matter of  
sufficient melting properties and the solvent, a metal complex  
coloring master  
in which two different kinds of multidentate ligands are coordinated,  
particularly an azo metal complex coloring is used. Thus a disk of  
superior  
characteristics and good storage properties can be formed by using  
the coating  
solvent for melting a laser absorption coloring matter in high  
density, having  
the long life of its solvent, not damaging the base, provided with  
good film  
forming properties, inexpensive and not affecting adversely to the  
environment.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-343821

(P2000-343821A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I          | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|-------|--------------|-------------------------|
| B 4 1 M 5/26              |       | B 4 1 M 5/26 | W 2 H 1 1 1             |
| G 1 1 B 7/24              | 5 1 6 | G 1 1 B 7/24 | 5 1 6 5 D 0 2 9         |
|                           |       | B 4 1 M 5/26 | X                       |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-157789

(22) 出願日 平成11年6月4日 (1999. 6. 4)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋 1 丁目13番 1 号

(72) 発明者 神戸 江美子

東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 門田 敦志

東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 環境・コスト面で有利で、安定であり、かつ成膜性よく、基板を侵すことがない塗布溶媒を用いて記録層の設層が可能な光記録媒体を提供する。

【解決手段】 異なる2種の多座配位子が配位した金属錯体色素を含有し、かつ融点-10℃以下で、沸点80～180℃の非ハロゲン系アルコールを溶媒に用いた塗布液で記録層を形成した光記録媒体とする。

## 【特許請求の範囲】

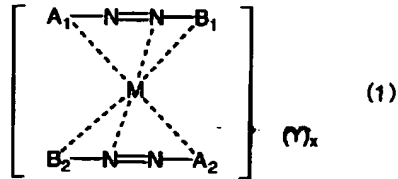
【請求項1】 基板上に色素を含有する記録層を有し、光を照射することによってビットを形成して記録を行う光記録媒体において、

前記記録層を、異なる2種の多座配位子が配位した金属錯体色素を含有し、かつ融点-10℃以下で、沸点80～180℃の非ハロゲン系アルコールを溶媒に用いた塗布液で塗布形成したことを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 非ハロゲン系アルコールが、総炭素数3～6の脂肪族飽和アルコールである請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記記録層が、下記式(1)で表される金属錯体色素を含有する請求項1または2の光記録媒体。

## 【化1】

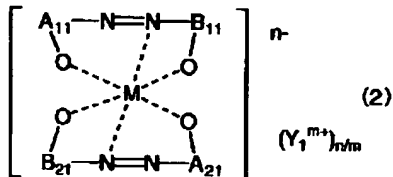


〔式(1)中、Mは金属原子を表し、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>およびB<sub>2</sub>は、それぞれ独立に金属に配位可能な置換基を有する芳香環基、または金属に配位可能な窒素原子を環中に有する含窒素複素芳香環基を表し、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>およびB<sub>2</sub>は、それぞれ置換基または窒素原子でMに配位する。ただし、A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>とが異なること、およびB<sub>1</sub>とB<sub>2</sub>とが異なることのうちの少なくとも一方の条件を満足する。Yは対イオンを表し、xは電荷の均衡を保つための数である。〕

【請求項4】 式(1)中のYが、+1価のシアニン色素の対カチオンである請求項3の光記録媒体。

【請求項5】 前記記録層が、下記式(2)で表される金属錯体色素を含有する請求項1～3のいずれかの光記録媒体。

## 【化2】



〔式(2)中、Mは金属原子を表し、A<sub>11</sub>、A<sub>21</sub>、B<sub>11</sub>およびB<sub>21</sub>は、それぞれ独立に金属に配位可能なOを置換基中に有する芳香環基を表し、A<sub>11</sub>、A<sub>21</sub>、B<sub>11</sub>およびB<sub>21</sub>はOでMに配位する。ただし、A<sub>11</sub>とA<sub>21</sub>とが異なること、およびB<sub>11</sub>とB<sub>21</sub>とが異なることのうちの少なくとも一方の条件を満足する。Y<sup>m+</sup>は+m価の対カチオンを表し、mおよびnはそれぞれ1または2である。〕

【請求項6】 式(2)中のY<sup>m+</sup>が、+1価のシアニン色素の対カチオンである請求項5の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザーを照射することによりビットを形成する光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に光ディスクとしてレーザー吸収色素を記録材料として用いる場合には、その取り扱いの容易さあるいはコスト面から言っても有機溶剤を溶媒として用いたスピンコート法による記録層の薄膜形成が行われている。従って、レーザー吸収色素には、光記録媒体に用いるために基本的に必要な光吸収分解特性あるいは光退色しないための高耐光性などの他に、塗布溶媒に溶解することが必要となる。

【0003】一般的にレーザー吸収色素にはシアニン色素、アゾ金属錯体色素などが用いられており、シアニン色素は有機溶媒に溶解しやすいが、非常に光に弱く退色し易い。従って、単独で使用することはできず、通常何らかの退色防止剤と一緒に用いられることとなるが、その際有機溶媒に対する溶解性が低下する。

【0004】一方、アゾ金属錯体は、耐光性に優れており光記録媒体に適した材料であるが、溶媒に対する溶解性が低いため実際に使えるものが少なかった。

【0005】また、塗布溶媒に関しては、ポリカーボネートを材料に用いている光ディスク基板の記録面には、あらかじめグルーブが刻まれており、グルーブを侵さないことが必要となる。

【0006】しかし、色素に高溶解性を持ちながら基板を侵さない溶媒は少ない。これまでは、極性溶媒ではその高溶解性から、フッ素化アルコール系溶媒(特公平7-96333号)が溶媒に用いられてきた。しかし、価格が非常に高く、しかも、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール等のような水溶性アルコールは弱酸性溶媒であるため、一部記録用色素に対しては塗布溶媒中で色素の分解が進むこともあった。また、ハロゲン系溶媒ということで、オゾン層の破壊など環境に対する負荷も大きい。

【0007】また、特開平2-3373号には、アルコール系溶媒を塗布溶媒に用いて記録薄膜を形成した光学情報記録媒体が開示されているが、その実施例および比較例に示される色素はシアニン色素のみであり、シアニン色素に比べ溶解性が低いアゾ金属錯体色素を対象とするものではない。

【0008】さらに、特開平10-181201号には、アゾ金属錯体の塗布溶剤としてエチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤が示されているが、実施例で実際に使用されているのは2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールのみである。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、色素の溶解性を高めたことで、従来は溶解能が低く使用できなかったが、中性で安定性がよく、しかも安価で環境に対する影響の低いという優れた特徴のある、アルコール系溶媒を塗布溶媒に用いた光記録媒体を提供することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(6)によって達成される。

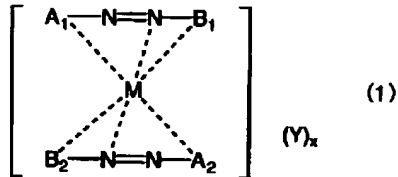
(1) 基板上に色素を含有する記録層を有し、光を照射することによってビットを形成して記録を行う光記録媒体において、前記記録層を、異なる2種の多座配位子が配位した金属錯体色素を含有し、かつ融点 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下で、沸点 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ の非ハロゲン系アルコールを溶媒に用いた塗布液で塗布形成したことを特徴とする光記録媒体。

(2) 非ハロゲン系アルコールが、総炭素数 $3\sim 6$ の脂肪族飽和アルコールである上記(1)に記載の光記録媒体。

(3) 前記記録層が、下記式(1)で表される金属錯体色素を含有する上記(1)または(2)の光記録媒体。

## 【0011】

## 【化3】



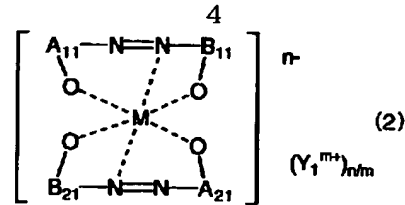
【0012】【式(1)中、Mは金属原子を表し、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ および $B_2$ は、それぞれ独立に金属に配位可能な置換基を有する芳香環基、または金属に配位可能な窒素原子を環中に有する含窒素複素芳香環基を表し、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ および $B_2$ は、それぞれ置換基または窒素原子でMに配位する。ただし、 $A_1$ と $A_2$ とが異なること、および $B_1$ と $B_2$ とが異なることのうちの少なくとも一方の条件を満足する。Yは対イオンを表し、xは電荷の均衡を保つための数である。】

(4) 式(1)中のYが、+1価のシアニン色素の対カチオンである上記(3)の光記録媒体。

(5) 前記記録層が、下記式(2)で表される金属錯体色素を含有する上記(1)～(3)のいずれかの光記録媒体。

## 【0013】

## 【化4】



【0014】【式(2)中、Mは金属原子を表し、 $A_{11}$ 、 $A_{21}$ 、 $B_{11}$ および $B_{21}$ は、それぞれ独立に金属に配位可能なOを置換基中に有する芳香環基を表し、

10  $A_{11}$ 、 $A_{21}$ 、 $B_{11}$ および $B_{21}$ はOでMに配位する。ただし、 $A_{11}$ と $A_{21}$ とが異なること、および $B_{11}$ と $B_{21}$ とが異なることのうちの少なくとも一方の条件を満足する。 $Y_1^{m+}$ は+m価の対カチオンを表し、mおよびnはそれぞれ1または2である。】

(6) 式(2)中の $Y_1^{m+}$ が、+1価のシアニン色素の対カチオンである上記(5)の光記録媒体。

## 【0015】

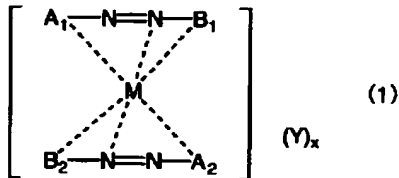
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の光記録媒体は、金属錯体色素を含有する、

20 記録層を有し、この記録層は、融点 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下で、沸点 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ の非ハロゲン系アルコールを溶媒に用いた塗布液により塗設されたものである。このような溶媒は、具体的には、総炭素数 $3\sim 6$ の脂肪族飽和アルコールであることが好ましく、本発明は記録層がコスト、環境面で有利で、かつ安定性に優れた脂肪族飽和アルコールによって溶液塗布が可能であることを特徴とする。

【0016】このような溶媒に十分な溶解性をもつ金属錯体色素としては、2種の異なる多座配位子(例えば3座配位子)が配位した金属錯体色素、特にアゾ金属錯体色素が挙げられる。アゾ金属錯体色素として好ましくは下記式(1)で表される化合物である。

## 【0017】

## 【化5】



40 【0018】式(1)中、Mは金属原子を表し、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ および $B_2$ は、それぞれ独立に金属に配位可能な置換基をもつ芳香環基、または金属に配位可能な窒素原子を環中に有する含窒素複素芳香環基を表し、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ および $B_2$ は、それぞれ置換基または窒素原子でMに配位する。ただし、 $A_1 \neq A_2$ 、および/または $B_1 \neq B_2$ である。Yは対イオンを表し、xは電荷の均衡を保つための数である。

【0019】式(1)について、さらに詳細に説明すると、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ で表される中心金属に配位可能な置換基を有する芳香環基における芳香環としては、炭

素環であっても複素環であってもよく、単環であっても、縮合多環や環集合の多環であってもよい。このような芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、イミダゾール環、ピラジン環、ピロール環などが挙げられ、なかでもベンゼン環、ナフタレン環、ピロール環が好ましく、特にベンゼン環が好ましい。

【0020】上記芳香環基中の中心金属に配位可能な置換基としては、金属に配位する前の形で、活性水素を有する基が挙げられ、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ における活性水素を有する基の芳香環における結合位置は、ジアゾ基の隣接位であり、活性水素を有する基としては、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHSO_2R$ （ここで $R$ は炭素数1～6のアルキル基）、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_3H$ 等が挙げられ、特に $-OH$ が好ましい。

【0021】また、金属に配位可能な $N$ を環中に有する含窒素複素芳香環基における含窒素複素芳香環としては、単環であっても縮合多環であってもよい。このような含窒素複素芳香環の具体例としてはピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、イミダゾール環、ピラジン環、ピロール環などが挙げられ、なかでもピリジン環、キノリン環、チアゾール環が好ましい。また、環中における $N$ の存在位置はアゾ基が結合する炭素原子の隣接位である。

【0022】 $A_1$ と $B_1$ または $A_2$ と $B_2$ の組合せとしては、ベンゼン環同士、ベンゼン環とナフタレン環、ベンゼン環とピリジン環等の組合せが好ましく、なかでもベンゼン環同士の組合せが好ましい。

【0023】また、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ で表される金属に配位可能な置換基を有する芳香環基は、アゾ基、金属に配位可能な置換基のほかに、また、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ で表される金属に配位可能な $N$ を環中に有する含窒素複素芳香環基は、アゾ基の他に、さらに置換基を有していてもよく、置換基として具体的にはニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～4で、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル等）、アルキル基（好ましくは炭素数1～4で、例えばメチル等）、アミノ基（好ましくは炭素数0～10で、例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、フェニルアミノ）、ヘテロ環基（例えばピペリジノ、モルホリノ等）等が挙げられる。また、置換基同士が連結して環（例えばキノリジジン環（一部不飽和化したものも含む。）等）を形成してもよい。

【0024】 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ がベンゼン環同士の組合せであるとき、一方のベンゼン環は、ニトロ基、ハロゲン原子（好ましくは塩素原子、臭素原子）を置換基と

して有することが好ましく、特にニトロ基が好ましい。このようなニトロ基、ハロゲン原子はジアゾ基のメタ位あるいはパラ位に存在することが好ましい。置換基は2個以上で存在していてもよく、このような場合の置換基は同一でも異なるものであってもよい。また、他方のベンゼン環は、アミノ基を置換基として有することが好ましく、アミノ基としては、無置換のアミノ基や、フェニルアミノ等のアリールアミノ基であってもよいが、特にジアルキルアミノ基が好ましく、このようなジアルキルアミノ基の総炭素数は2～8であることが好ましく、例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、メチルプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ヒドロキシエチルメチルアミノ等が挙げられ、また、アルキル基同士が連結して環（例えばピペリジン環、モルホリン環等）を形成してもよい。

【0025】このようなアミノ基の置換位置はジアゾ基のパラ位であることが好ましい。

【0026】 $M$ は金属錯体の中心金属であり、中心金属は配位子：金属＝2：1（m o l）の錯体を形成するものであればよい。中心金属は $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 等である。

【0027】 $A_1$ と $A_2$ 、あるいは $B_1$ と $B_2$ 、あるいは $A_1$ と $A_2$ および $B_1$ と $B_2$ は、この組合せで同一のものとなることはなく、よって $A_1$ と $B_1$ とを有する配位子と、 $A_2$ と $B_2$ とを有する配位子とは異なり、配位子として同じものが金属に配位することはない。ここで異なる配位子とは置換基等を含めて異なるものをいい、芳香環の環骨格は同一であってもよい。

【0028】なお、式（1）中の活性水素を有する基は酸アニオン（活性水素を有する基が $-OH$ のときは $-O$ ）の形で中心金属に配位する。

【0029】 $Y$ は対イオンを表し、 $x$ は電荷の均衡を保つための数である。

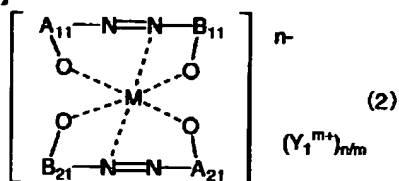
【0030】対カチオンとしては、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 等の無機系陽イオン、 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 、 $R_1R_2R_3N^+(CH_2)_mR_4R_5R_6$ （ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基等を表す。 $m$ は2～10の整数を表す。）で表されるアンモニウムイオン、ローダミン色素の陽イオン等が挙げられる。このほか、対カチオンの好ましいものとして+1価のシアニン色素カチオンが挙げられる。陽イオンとしては、特に、シアニン色素カチオンが好ましい。

【0031】対アニオンとしては、ハロゲン化物イオン（ $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 等）、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $VO_3^-$ 、 $VO_4^{3-}$ 、 $WO_4^{2-}$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $HSO_4^-$ 等が挙げられる。

【0032】本発明のアゾ金属錯体色素としては、特に、式（2）で表される化合物が好ましい。

【0033】

【化6】



【0034】式(2)中、Mは式(1)のものと同義のものである。A<sub>11</sub>、A<sub>21</sub>、B<sub>11</sub>、B<sub>21</sub>は-O<sup>-</sup>を置換基中に有する芳香環基を表し、-O<sup>-</sup>でMに配位する。ただし、A<sub>11</sub>≠A<sub>21</sub>、および/またはB<sub>11</sub>≠B<sub>21</sub>であり、式(1)と同様に、同一の配位子が配位することはな \*

\*い。nは1または2であり、Y<sub>1</sub><sup>m+</sup>は+m価のカチオンを表し、mは1または2である。

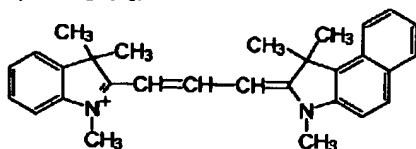
【0035】Mの具体例は式(1)と同じであり、A<sub>11</sub>、A<sub>21</sub>、B<sub>11</sub>、B<sub>21</sub>で表される芳香環基中の芳香環の具体例は式(1)と同じであり、好ましいものも同じである。Y<sup>+</sup>は特に+1価のシアニン色素カチオンが好ましい。

【0036】以下に+1価のシアニン色素カチオンの具体例を示す。

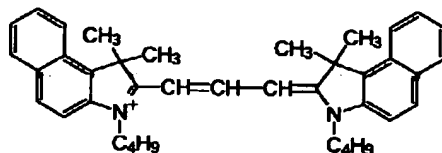
【0037】

【化7】

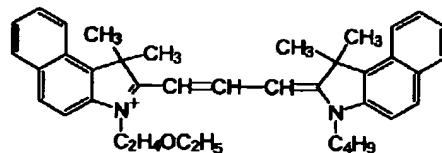
B-1



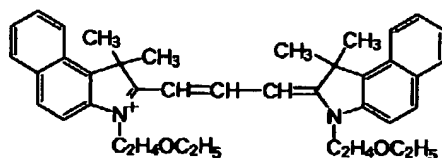
B-2



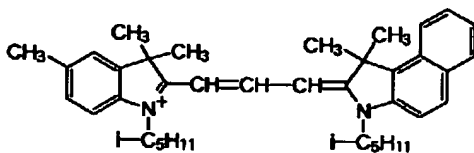
B-3



B-4



B-5

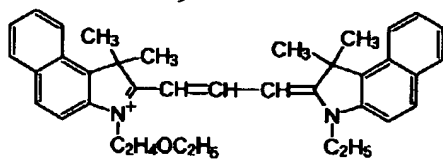


【0038】

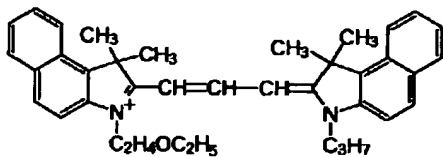
【化8】

9

B-6

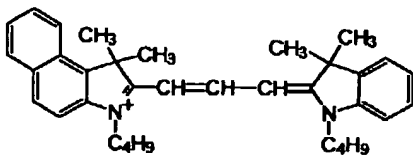
\* 【0039】  
【化9】

B-7

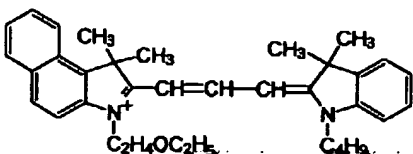


10

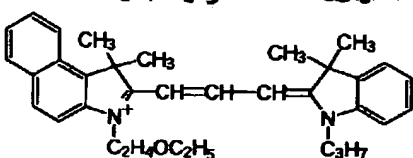
B-8



B-9



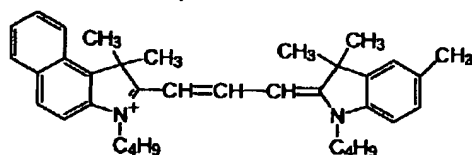
B-10



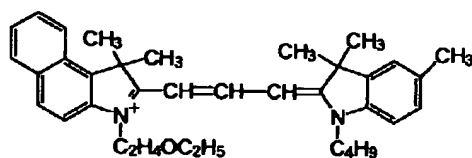
20

\*

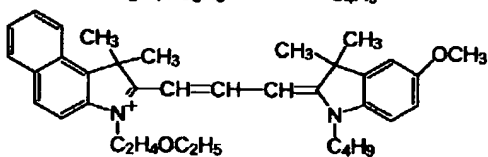
B-11



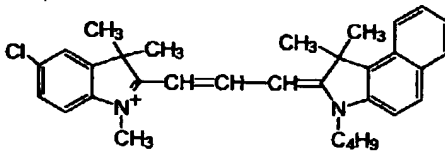
B-12



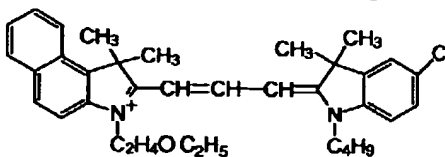
B-13



B-14



B-15



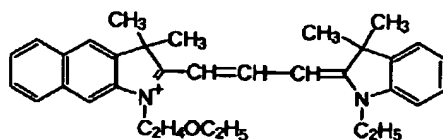
【0040】

※ ※ 【化10】

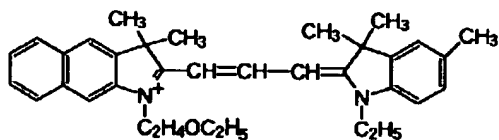


11

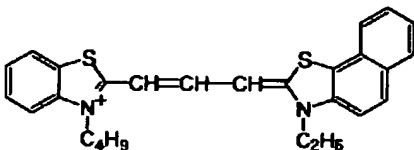
B-16



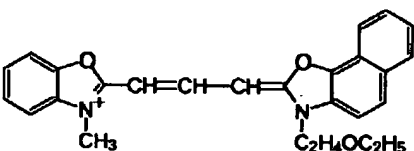
B-17



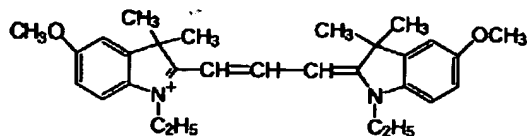
B-18



B-19



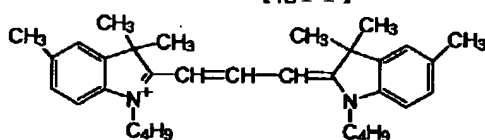
B-20



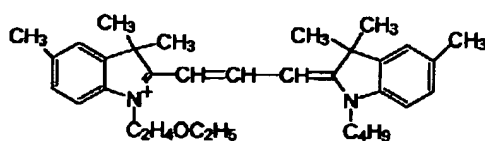
【0041】

\* \* 【化11】

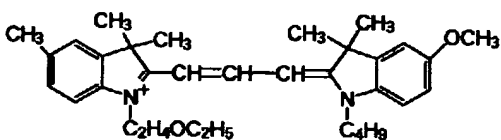
B-21



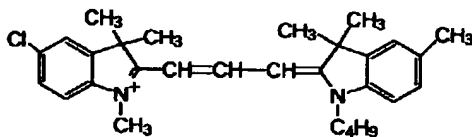
B-22



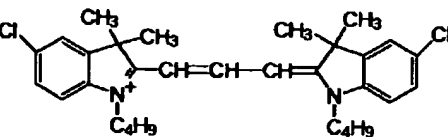
B-23



B-24



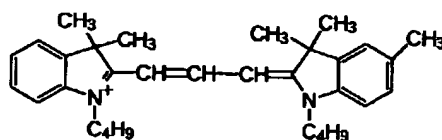
B-25



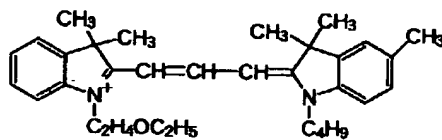
【0042】

\* \* 【化12】

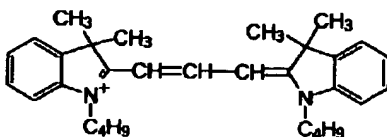
B-26



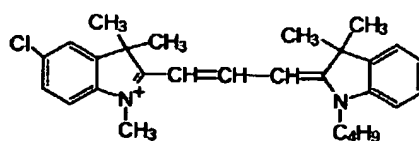
B-27



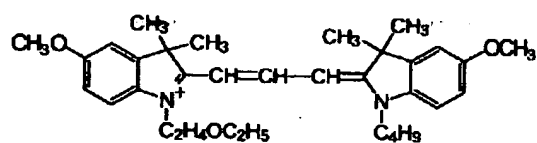
B-28



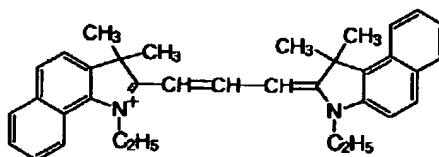
B-29



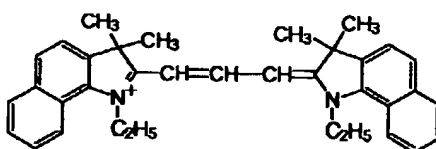
B-30

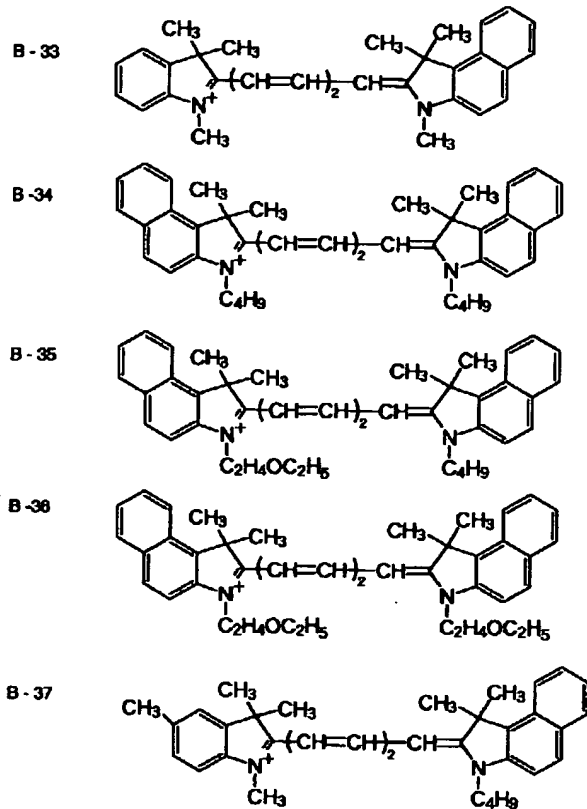


B-31



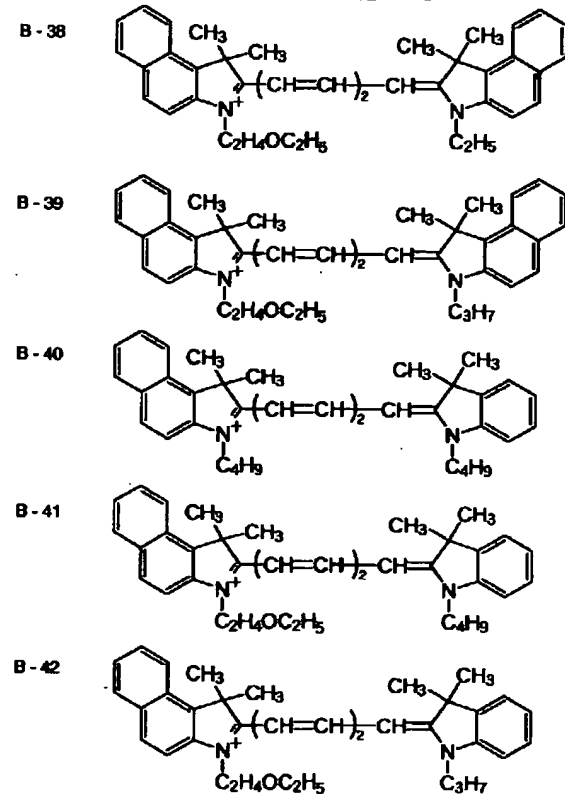
B-32





【0044】

\* \* 【化14】



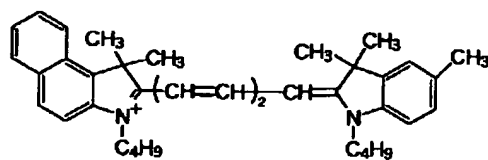
【0045】

※50※ 【化15】

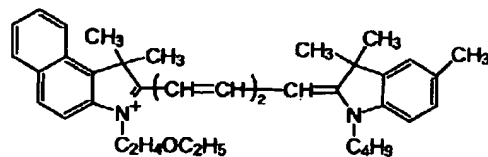
17

18

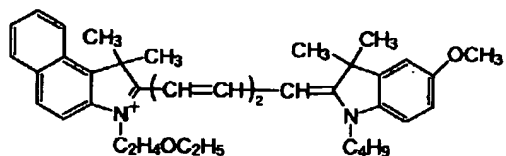
B-43



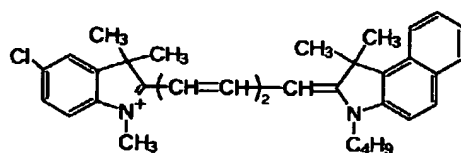
B-44



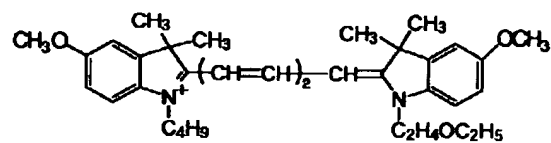
B-45



B-46



B-47



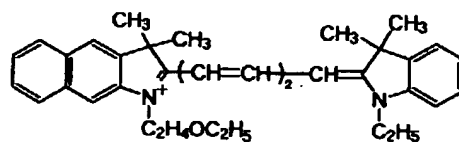
【0046】

\* \* 【化16】

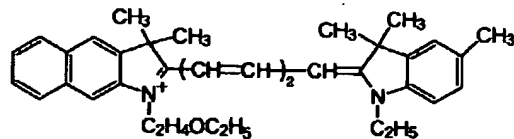
19

20

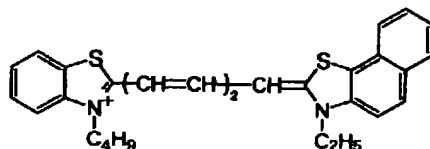
B-48



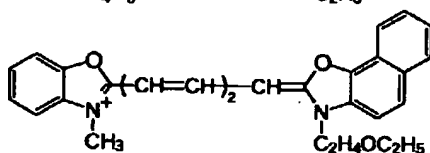
B-49



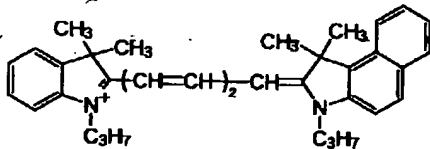
B-50



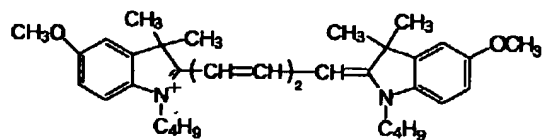
B-51



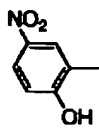
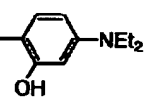
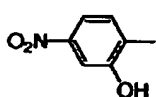
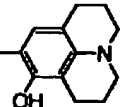
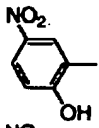
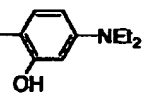
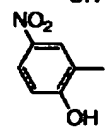
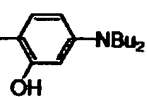
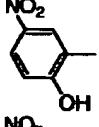
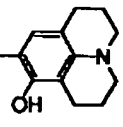
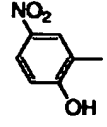
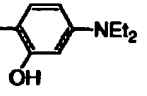
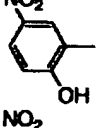
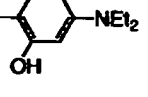
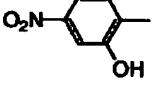
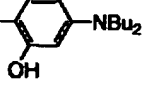
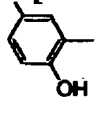
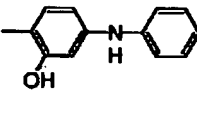
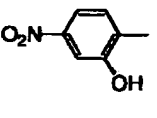
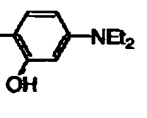
B-52



B-53

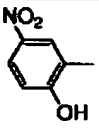
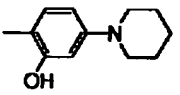
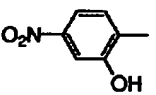
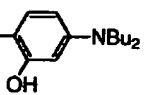
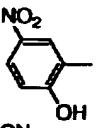
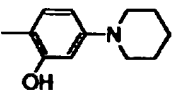
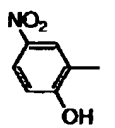
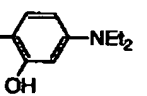
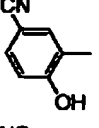
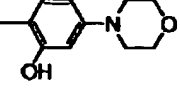
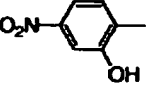
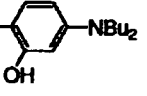
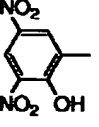
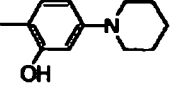
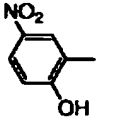
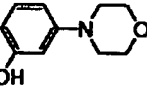
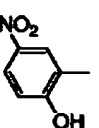
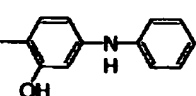
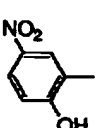
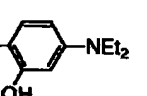


【0047】以下に式(1)で表される色素構造を示す \* t、Buは各々メチル、エチル、ブチルを示す。  
 が、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで 30 【0048】  
 は式(1)のA<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>等の表示の組合せによって示し、 【化17】  
 錯イオンの価数も併記する。また、具体例中のMe、E\*

| 化合物No. | 21  |   |   |   | 22 |         |      |   |
|--------|---|---|---|---|----|---------|------|---|
|        | A <sub>1</sub>  | B <sub>1</sub>  | A <sub>2</sub>  | B <sub>2</sub>  | M  | 銅イオンの価数 | Y    | x |
| I-1    |  |  |  |  | Co | -1      | B-12 | 1 |
| I-2    |  |  |  |  | Co | -1      | B-12 | 1 |
| I-3    |  |  |  |  | Co | -1      | B-11 | 1 |
| I-4    |  |  |  |  | Co | -1      | B-15 | 1 |
| I-5    |  |  |  |  | Co | -1      | B-8  | 1 |

【0049】

\* \* 【化18】

| 化合物No. | A <sub>1</sub>  | B <sub>1</sub>  | A <sub>2</sub>  | B <sub>2</sub>  | M  | 銅イオンの価数 | Y    | x |
|--------|---|---|---|---|----|---------|------|---|
| I-6    |  |  |  |  | Co | -1      | B-9  | 1 |
| I-7    |  |  |  |  | Co | -1      | B-15 | 1 |
| I-8    |  |  |  |  | Co | -1      | B-13 | 1 |
| I-9    |  |  |  |  | Co | -1      | B-5  | 1 |
| I-10   |  |  |  |  | Co | -1      | B-33 | 1 |

【0050】

\* \* 【化19】

| 化合物No. | A <sub>1</sub> | 23<br>B <sub>1</sub> | A <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> | M  | 24<br>錯イオンの価数 | Y    | x |
|--------|----------------|----------------------|----------------|----------------|----|---------------|------|---|
| I-11   |                |                      |                |                | Co | -1            | B-41 | 1 |
| I-12   |                |                      |                |                | Co | -1            |      | 1 |
| I-13   |                |                      |                |                | Co | -1            | B-5  | 1 |

## 【0051】

\* \* 【化20】

| 化合物No. | A <sub>1</sub> | B <sub>1</sub> | A <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> | M  | 錯イオンの価数 | Y                             | x |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---------|-------------------------------|---|
| II-1   |                |                |                |                | Ni | 0       | -                             | - |
| II-2   |                |                |                |                | Ni | 0       | -                             | - |
| II-3   |                |                |                |                | Co | +1      | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1 |
| II-4   |                |                |                |                | Ni | 0       | -                             | - |
| II-5   |                |                |                |                | Co | +1      | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1 |
| II-6   |                |                |                |                | Ni | 0       | -                             | - |

【0052】式(1)のアゾ金属錯体は、また公知の方法にそれぞれ配位子を合成し、混合させて錯化することができる。

【0053】また、シアニン色素の陽イオンをもつアゾ色素を得るには、Na<sup>+</sup>塩やK<sup>+</sup>塩をもつアゾ錯体を合成したのち、目的とするシアニン色素の陽イオンに応じ、シアニン色素のI<sup>-</sup>塩やClO<sub>4</sub><sup>-</sup>塩の色素を用いて、公知の方法に従って陽イオンを交換すればよい。

【0054】本発明の色素は、記録層用の色素として、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0055】これらの色素は、耐光性に優れ、2種の異※50

40※なる配位子をもつという構造的特徴からか、2つの同じ配位子が配位したアゾ金属錯体に比べて、格段と、本発明の塗布溶媒に対する溶解度が大きくなる。この場合の溶解度は6.0~20wt%程度であり、色素含有塗布液を調製するのに十分な溶解性をもつ。

【0056】本発明の記録層設層用の塗布溶媒は、光記録媒体の基板材料として汎用されているポリカーボネート樹脂(PC)を侵すことがない。

【0057】特に、好ましくは炭素数3~6の脂肪族飽和アルコール(特に無置換の一価アルコール)を溶媒に用いる。その具体例を表1に示す。併せて、融点、沸点

を記す。融点が表示されていないものは、融点 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下の液状物質である。

【0058】

【表1】

| アルコール名           | 融点( $^{\circ}\text{C}$ ) | 沸点( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1-プロパノール         | -126                     | 97                       |
| イソプロパノール         | -89                      | 82                       |
| n-ブタノール          | -89                      | 117                      |
| イソブタノール          | -108                     | 108                      |
| 2-ブタノール          | -114                     | 99.6                     |
| 1-ペンタノール         | -78                      | 137                      |
| 2-ペンタノール         |                          | 119                      |
| 3-ペンタノール         | $<-75$                   | 116                      |
| 2-メチル-1-ブタノール    | $<-70$                   | 128                      |
| イソペンチルアルコール      | -117                     | 130                      |
| 1-ペンチルアルコール      | -12                      | 102                      |
| 3-メチル-2-ブタノール    |                          | 112                      |
| 1-ヘキサノール         | -52                      | 157                      |
| 2-ヘキサノール         |                          | 139                      |
| 3-ヘキサノール         |                          | 136                      |
| 3,3-ジメチル-1-ブタノール | -60                      | 142                      |
| 2-エチルブタノール       | -15                      | 147                      |
| 2-メチル-1-ペンタノール   |                          | 148                      |
| 3-メチル-1-ペンタノール   |                          | 152                      |
| 2-メチル-2-ペンタノール   | -109                     | 122                      |
| 3-メチル-2-ペンタノール   |                          | 151                      |
| 4-メチル-1-ペンタノール   |                          | 161                      |
| 3-メチル-3-ペンタノール   | -88                      | 126                      |
| 4-メチル-2-ペンタノール   |                          | 132                      |
| 2-メチル-3-ペンタノール   |                          | 128                      |

【0059】これらの溶媒は2種以上混合して用いてもよい。また、これらの溶媒のみを用いることが好ましいが、全溶媒量の20wt%以下であれば他の溶媒を併用してもよい。

【0060】記録層設層用の塗布液における色素の濃度は、0.5~4.0wt%である。

【0061】また、塗布液には塗布バインダー、分散剤、安定剤などを含有させてもよい。

【0062】本発明の光記録媒体の記録層には本発明の色素のほか、他の種類の光吸収色素を含有させてもよい。このような色素としては、シアニン系色素、上記とは別種の金属錯体色素、スチリル系色素、ポリフィリン系色素、上記とは別種のアゾ色素、ホルマザン金属錯体などが挙げられる。このような場合には、塗布液中にこのような色素を含有させて記録層を設層すればよい。

【0063】なお、本発明の色素（他の色素イオンと塩を形成する場合も本発明の色素に含める）と併用する他の色素は、色素全体の40wt%以下であることが好ましい。

【0064】記録層の塗設はスピンコート法による成膜が好ましい。

【0065】上記のようなスピンコートの後、必要に応じて塗膜を乾燥させる。このようにして形成される記録層の厚さは、目的とする反射率などに応じて適宜設定さ

れるものであるが、通常、500~3000Å(50~300nm)である。

【0066】本発明の光記録媒体は追記型デジタルビデオディスク(DVD-R)や追記型コンパクトディスク(CD-R)などであることが好ましく、その使用波長に応じて色素を選択して用いることができる。

【0067】本発明の光記録媒体の好ましい態様の1例である600~680nm程度の短波長で記録・再生を行う追記型デジタルビデオディスク(DVD-R)の構成例を図1に示す。図1は部分断面図である。

【0068】図1で示されるように光記録ディスク10は、DVD規格に対応した光記録ディスクであり、同様な構造のディスク2枚の保護膜15および保護膜25同士を貼り合わせて形成する。接着剤層50の厚さは、10~200 $\mu\text{m}$ 程度である。この場合の基板（通常、ポリカーボネート樹脂）一枚当たりの厚さは0.6mmであり、グループ123を有する基板12上に記録層13、反射層14、保護膜15を順次形成し、一方グループ223を有する基板22上に同様に記録層23、反射層24、保護膜25を形成し、上述のように貼り合わされて得られるものである。貼り合わせの方法としては、ホットメルト接着剤、遅効性UV接着剤、粘着シート等を利用できる。

【0069】基板12または22は、ディスク状のものであり、基板2の裏面側からの記録および再生を可能とするために、記録光および再生光（波長600~680nm程度に対し、実質的に透明（好ましくは透過率88%以上）な樹脂あるいはガラスを用いて形成するのがよい。また、大きさは、直径64~200mm程度、厚さ0.6mm程度のものとする。

【0070】基板12または22の記録層13または23形成面には、図1に示すように、トラッキング用のグループ123または223が形成される。グループ123または223は、スパイラル状の連続型グループであることが好ましく、深さは0.05~0.23 $\mu\text{m}$ (500~2300Å)、幅は0.20~0.40 $\mu\text{m}$ 、グループピッチは0.65~0.85 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。グループをこのような構成とすることにより、グループの反射レベルを下げることなく、良好なトラッキング信号を得ることができる。特にグループ幅を0.20~0.40 $\mu\text{m}$ に規制することは重要であり、グループ幅を0.20 $\mu\text{m}$ 未満とすると、十分な大きさのトラッキング信号が得られにくく、記録時のトラッキングのわずかなオフセットによって、ジッターが大きくなりやすい。またグループ幅が大きくなると波形ひずみが生じやすくなる。

【0071】基板12または22は、材質的には、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX、ポリスチレン系樹脂等の各種熱可塑性樹脂が好適である。そ



して、このような樹脂を用いて射出成形等の公知の方法に従って製造することができる。グループ123または223は、基板12または22の成形時に形成することが好ましい。なお、基板12または22製造後に2P法等によりグループ123または223を有する樹脂層を形成してもよい。また、場合によってはガラス基板を用いてもよい。

【0072】図1に示されるように、基板12または22に設けられる記録層13または23は、前記の色素含有塗布液を用い、前記のように、好ましくはスピコート法により形成されたものである。スピコートは通常の条件に従い、内周から外周にかけて、回転数を500～5000rpmの間で調整するなどして行えばよい。

【0073】このようにして形成される記録層13または23の厚さは、50～300nm(500～3000Å)であり、記録光および再生光波長における複素屈折率は実部 $n=2.0\sim2.8$ 、虚部 $k=0.4$ 以下である。

【0074】上記の範囲外の厚さでは反射率が低下し、良好な再生を行うことが難しくなる。

【0075】また、上記のように $n$ 、 $k$ を規制することによって、良好な記録、再生が行える。 $k$ が0.4を超えると、十分な反射率が得られない。 $n$ が2.0未満では信号の変調度が小さすぎる。 $n$ の上限には特に制限はないが、色素化合物の合成上の都合等から通常2.8程度である。

【0076】なお、記録層の $n$ および $k$ は、所定の透明基板上に記録層を例えば40～100nm程度の厚さに実際の条件にて設け、測定用サンプルを作製し、次いで、この測定用サンプルの基板を通しての反射率あるいは記録層側からの反射率を測定することによって求める。この場合、反射率は、記録再生光波長(635nmまたは650nm)を用いて鏡面反射(5°程度)にて測定する。また、サンプルの透過率を測定する。そして、これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三P168～178に準じ、 $n$ 、 $k$ を算出すればよい。

【0077】図1に示されるように、記録層13または23上には、直接密着して反射層14または24が設けられる。反射層14または24としては、Au、Cu、Al、Ag、AgCu、AgPdCu、AgSb等の高反射率金属ないし合金を用いるのがよい。反射層14または24の厚さは50nm(500Å)以上であることが好ましく、蒸着、スパッタ等により設けられればよい。また、厚さの上限に特に制限はないが、コスト、生産作業時間等を考慮すると、120nm(1200Å)程度以下であることが好ましい。これにより、反射層14または24単独での反射率は、90%以上となり、媒体の未記録部の基板を通しての反射率は十分である。

【0078】図1に示されるように、反射層14または

24上には、保護膜15または25が設けられる。保護膜15または25は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹脂材質から、通常は、0.5～100μm程度の厚さに設けられればよい。保護膜15または25は、層状であってもシート状であってもよい。保護膜15または25は、スピコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等の通常の方法により形成されればよい。

【0079】このような構成の光記録ディスク1に記録ないし追記を行うには、例えば635nmあるいは650nmの記録光を、基板12または22を通してパルス状に照射し、照射部の光反射率を変化させる。なお、記録光を照射すると、記録層13または23が光を吸収して発熱し、同時に基板12または22も加熱される。この結果、基板12または22と記録層13または23との界面近傍において、色素等の記録層材質の融解や分解が生じ、記録層13と基板12、あるいは記録層23と基板22との界面に圧力が加わり、グループの底面や側壁を変形させることがある。

【0080】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

【0081】実施例1

光記録層用色素として、色素I-1を用い、プリグループ(深さ0.12μm、幅0.30μm、グループピッチ0.74μm)を有する直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート樹脂基板上に、スピコート法により色素を含有する記録層を1000Å(100nm)の厚さに形成した。この場合の塗布液として、1.5wt%のイソブタノール溶液を用いた。次に、この記録層にAu反射層を850Åの厚さにスパッタ法により形成し、さらに紫外線硬化型のアクリル樹脂の透明な保護膜(膜厚5μm)を形成した。同様に形成したディスク2枚の保護膜を内側にして接着剤で貼り付けてディスクを作製した(図1参照)。これをサンプルNo.1とする。

【0082】また、サンプルNo.1において、記録層用の色素として、色素I-1のかわりに、表2に示すような色素、また各溶媒をそれぞれの濃度でそれぞれ用いる場合は同様にしてサンプルを作製した(表2)。

【0083】このようにして作製したサンプルに対し、成膜状態、塗布後の基板状態を確認後レーザー光635nmを使用して線速3.5m/sで信号を記録し、次にこのディスクを線速3.5m/sの650nmレーザー光で再生し、特性を評価した。なお、レンズ孔径NA=0.60であった。特性は、ジッター(Jitter)、80℃80%RH100時間の信頼性試験について評価した。結果を表2に示す。

【0084】

【表2】

| 29          |      | 30       |               |      |      |             |       |
|-------------|------|----------|---------------|------|------|-------------|-------|
| サンプル<br>No. | 色素   | 塗布溶媒     | 塗布濃度<br>(wt%) | 成膜状態 | 基板状態 | ジッター<br>(%) | 信頼性試験 |
| 1           | I-1  | イブタノール   | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.6         | 問題なし  |
| 2           | I-2  | 2-ブタノール  | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.5         | 問題なし  |
| 3           | I-3  | n-プロパノール | 1.2           | 良好   | 良好   | 7.8         | 問題なし  |
| 4           | I-4  | 3-ペンタノール | 2             | 良好   | 良好   | 7.2         | 問題なし  |
| 5           | I-5  | イブタノール   | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.8         | 問題なし  |
| 6           | I-6  | 2-ブタノール  | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.6         | 問題なし  |
| 7           | II-1 | イブタノール   | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.7         | 問題なし  |
| 8           | II-2 | イブタノール   | 1.5           | 良好   | 良好   | 8.1         | 問題なし  |
| 9           | I-13 | n-プロパノール | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.7         | 問題なし  |

【0085】表2の結果より、本発明の溶媒は基板を侵すことなく、また、色素をよく溶解させることから成膜状態も良好であり、ジッターも良好であることからディスクとしても優れていることがわかる。また、信頼性試験に関しても優れた結果を示し、加速試験に対しても耐えうるディスクを形成できたことが分かる。

【0086】また、上記の塗布溶媒を1ヶ月保存した後、上記と同様に塗布したところ全く同じ結果が得られた。この結果より、塗布液としての安定性が高いことが\*

\*分かる。

#### 【0087】比較例1

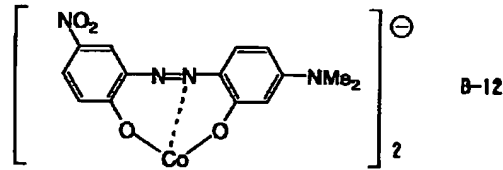
実施例1と同様に色素および塗布溶媒を表3のように変えたディスクを形成した。このようにして作製したサンプルに対し、実施例1と同様に、成膜状態、塗布後の基板状態を確認したが、満足するものはなかった。

#### 【0088】

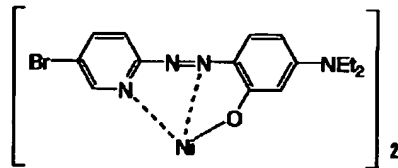
#### 【表3】

| サンプルNo. | 色素  | 塗布溶媒(濃度)        | 成膜状態・基板状態            |
|---------|-----|-----------------|----------------------|
| 11      | R-1 | 2-ブタノール(1.5wt%) | 色素溶解せず。              |
| 12      | I-7 | イタノール(2wt%)     | 色素溶解したが、基板のグループ侵された。 |
| 13      | I-8 | エタノール(2.0wt%)   | 色素溶解したが、基板のグループ侵された。 |
| 14      | R-2 | 2-ブタノール(1.5wt%) | 色素溶解せず。              |

比較色素 R-1



比較色素 R-2



#### 【0089】

【発明の効果】本発明によれば、高濃度にレーザー吸収色素を溶解することができ、またその塗布溶媒の寿命も長く、基板を侵すことなく、かつ成膜性がよく、しかも安価で環境に悪影響を及ぼすことない塗布溶媒を用いて、特性の優れた保存性のよいディスク形成ができる。

#### 【図面の簡単な説明】

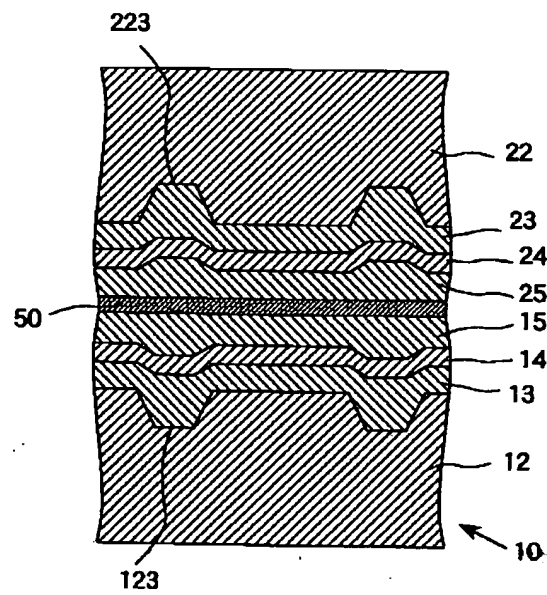
【図1】本発明の光記録ディスクの一例を示す部分断面図である。

#### ※【符号の説明】

- 40 10 光記録ディスク
- 12、22 基板
- 123、223 グループ
- 13、23 記録層
- 14、24 反射層
- 15、25 保護膜
- 50 接着層

※

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 新海 正博  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 2H111 FA37 FB42 FB43 GA05 GA07  
5D029 JA04

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optical recording medium which forms a pit by irradiating laser.

[0002]

[Description of the Prior Art] When using laser absorption coloring matter as a record ingredient as an optical disk generally, even if it says from the ease or cost side of the handling, thin film formation of the recording layer by the spin coat method using the organic solvent as a solvent is performed. Therefore, in order to use for an optical recording medium, it is fundamentally necessary for laser absorption coloring matter to dissolve in the spreading solvent else [, such as a required light absorption decomposition property or high lightfastness for not carrying out photofading, ].

[0003] Although cyanine dye, azo metal complex coloring matter, etc. are generally used for laser absorption coloring matter and it is easy to dissolve cyanine dye in an organic solvent, it is very easy to be faded by light weakly. Therefore, although it cannot be used independently but will usually be used together with a certain fading inhibitor, the solubility over an organic solvent falls in that case.

[0004] On the other hand, although it was the ingredient which is excellent in lightfastness and fitted the optical recording medium, since an azo metal complex had the low solubility over a solvent, there was little what can actually be used.

[0005] Moreover, about a spreading solvent, the groove is beforehand minced by the recording surface of an optical disk substrate which uses the polycarbonate for the ingredient, and it is necessary for it not to invade a groove.

[0006] However, there are few solvents which do not invade a substrate, having high solubility in coloring matter. Until now, in the polar solvent, fluorination alcoholic solvent (JP,7-96333,B) has been used for the solvent from the high solubility. However, since a price was very high and water-soluble alcohol, such as 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro propanol, was moreover weak acidic solvents, to the coloring matter for record, disassembly of coloring matter might progress in the spreading solvent in part. Moreover, a load [ as opposed to environments such as destruction of an ozone layer, by saying / a halogen system solvent ] is also large.

[0007] Moreover, although the optical information record medium which used alcoholic solvent for the spreading solvent and formed the record thin film in JP,2-3373,A is indicated, the coloring matter shown in the example and the example of a comparison is only cyanine dye, and is not aimed at low azo metal complex coloring matter by solubility compared with cyanine dye.

[0008] Furthermore, although alcohols solvents, such as ethyl alcohol, propyl alcohol, and butyl alcohol, are shown in JP,10-181201,A as a spreading solvent of an azo metal complex, only 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro-1-propanol is actually used in the example.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is having raised the solubility of coloring matter, and although dissolution ability was not able to use the purpose of this invention low conventionally,

neutrally, its stability is good and, moreover, it is offering the optical recording medium with the outstanding description it being cheap and the effect to an environment being low which used alcoholic solvent for the spreading solvent.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by following the (1) - (6).

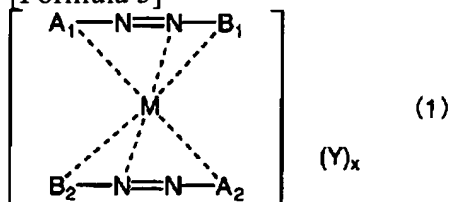
(1) The optical recording medium characterized by carrying out spreading formation with the coating liquid which contained the metal complex coloring matter with which two sorts of different multidentate ligands configured said recording layer in the optical recording medium which has a recording layer containing coloring matter and records by forming a pit by irradiating light on a substrate, and used non-halogen system alcohol of 80-180 degrees C of boiling points for the solvent with the melting point of -10 degrees C or less.

(2) An optical recording medium given in the above (1) whose non-halogen system alcohol is aliphatic series saturated alcohol with 3-6 total carbon.

(3) The above (1) said whose recording layer contains the metal complex coloring matter expressed with the following type (1), or (2) optical recording media.

[0011]

[Formula 3]



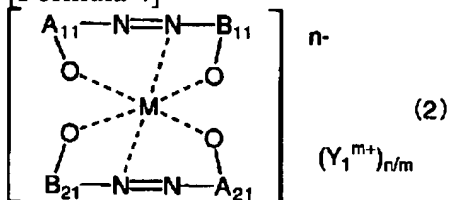
[0012] M expresses a metal atom among [type (1), A1, A2, B1, and B-2 express the ring radical which has the substituent which can be independently configured to a metal, respectively, or the nitrogen-containing complex aromatic ring radical which has in a ring the nitrogen atom which can be configured to a metal, and A1, A2, B1, and B-2 are configured in M by the substituent or the nitrogen atom, respectively. However, one [ at least ] conditions of that A1 differs from A2 and B1 differing from B-2 are satisfied. Y expresses a counter ion and x is a number for maintaining balance of a charge.]

(4) The optical recording medium of the above (3) whose Y in a formula (1) is the opposite cation of + univalent cyanine dye.

(5) One optical recording medium of above-mentioned (1) - (3) with which said recording layer contains the metal complex coloring matter expressed with the following type (2).

[0013]

[Formula 4]



[0014] M expresses a metal atom among [type (2), A11, A21, B11, and B21 express the ring radical which has in a substituent O which can be independently configured to a metal, respectively, and A11, A21, B11, and B21 are configured in M in O. However, one [ at least ] conditions of that A11 differ from A21 and B11 differing from B21 are satisfied. Y1m+ expresses the opposite cation of +m \*\*, and m and n are 1 or 2, respectively.]

(6) The optical recording medium of the above (5) whose Y1m+ in a formula (2) is the opposite cation of + univalent cyanine dye.

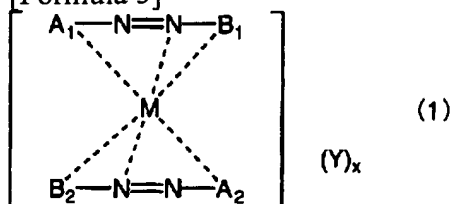
[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The optical recording medium of this invention has a recording layer containing metal complex coloring matter, and this recording layer is -10 degrees C or less in melting point, and is painted with the coating liquid which used non-halogen system alcohol of 80-180 degrees C of boiling points for the solvent. As for such a solvent, it is specifically desirable that it is aliphatic series saturated alcohol with 3-6 total carbon, and the recording layer of this invention is advantageous in respect of cost and an environment, and it is characterized by solution spreading being possible with aliphatic series saturated alcohol excellent in stability.

[0016] As metal complex coloring matter with sufficient solubility for such a solvent, the metal complex coloring matter which two sorts of different multidentate ligands (for example, 3 seat ligand) configured, especially azo metal complex coloring matter are mentioned. It is the compound expressed with the following formula (1) preferably as azo metal complex coloring matter.

[0017]

[Formula 5]



[0018] M expresses a metal atom among a formula (1), A1, A2, B1, and B-2 express a ring radical with the substituent which can be independently configured to a metal, respectively, or the nitrogen-containing complex aromatic ring radical which has in a ring the nitrogen atom which can be configured to a metal, and A1, A2, B1, and B-2 are configured in M by the substituent or the nitrogen atom, respectively. However, they are A1 !=A2 and/or B1 !=B-2. Y expresses a counter ion and x is a number for maintaining balance of a charge.

[0019] If a formula (1) is further explained to a detail, as a ring in the ring radical which has the substituent which can be configured to the central metal expressed with A1, A2, B1, and B-2, it may be a ring, or you may be heterocycle, and it may be a monocycle, or you may be condensed multi-ring and the many rings of a ring set. As such a ring, the benzene ring, a naphthalene ring, a pyridine ring, a thiazole ring, a benzothiazole ring, an oxazole ring, a benzooxazole ring, a quinoline ring, an imidazole ring, a pyrazine ring, a pyrrole ring, etc. are mentioned, especially, the benzene ring, a naphthalene ring, and a pyrrole ring are desirable, and the benzene ring is especially desirable.

[0020] As a substituent which can be configured to the central metal in the above-mentioned ring radical The joint location in the ring of a radical which the radical which has active hydrogen is mentioned in the form before configuring to a metal, and has active hydrogen in A1, A2, B1, and B-2 It is only contiguity of a diazo group, and as a radical which has active hydrogen, -OH, -SH, -NH2, -NHSO2R (R is the alkyl group of carbon numbers 1-6 here), -COOH, -CONH2, -SO2NH2, and -SO3H grade are mentioned, and especially -OH is desirable.

[0021] Moreover, as a nitrogen-containing complex aromatic ring in the nitrogen-containing complex aromatic ring radical which has in a ring N which can be configured to a metal, it may be a monocycle or you may be condensed multi-ring. As an example of such a nitrogen-containing complex aromatic ring, a pyridine ring, a thiazole ring, a benzothiazole ring, an oxazole ring, a benzooxazole ring, a quinoline ring, an imidazole ring, a pyrazine ring, a pyrrole ring, etc. are mentioned, and a pyridine ring, a quinoline ring, and a thiazole ring are desirable especially. Moreover, it is only contiguity of the carbon atom with which azo combines an N's in ring existence location.

[0022] As combination of A1, B1 or A2, and B-2, combination, such as the benzene rings, the benzene ring, a naphthalene ring and the benzene ring, and a pyridine ring, is desirable, and the combination of the benzene rings is desirable especially.

[0023] Moreover, the ring radical which has the substituent which can be configured to the metal expressed with A1, A2, B1, and B-2 Besides azo and the substituent which can be configured to a metal, moreover, the nitrogen-containing complex aromatic ring radical which has in a ring N which can be configured to the metal expressed with A1, A2, B1, and B-2 You may have the substituent other than azo further, and they are specifically a nitro group, a cyano group, halogen atoms (for example, a chlorine atom, a bromine atom, etc.), a carboxyl group, a sulfonic group, and a sulfamoyl group (they are carbon numbers 0-4 preferably) as a substituent. For example, alkyl groups, such as sulfamoyl and methyl sulfamoyl (they are carbon numbers 1-4 preferably) For example, amino groups (being carbon numbers 0-10 preferably for example, dimethylamino, diethylamino, dibutylamino, phenylamino), such as methyl, heterocycle radicals (for example, piperidino, morpholino, etc.), etc. are mentioned. Moreover, substituents may connect and rings (for example, kino RIJIJIN ring (that which desaturated in part is also included.) etc.) may be formed.

[0024] When A1, A2, B1, and B-2 are the combination of the benzene rings, as for one benzene ring, it is desirable to have a nitro group and a halogen atom (preferably a chlorine atom, a bromine atom) as a substituent, and its nitro group is especially desirable. As for such a nitro group and a halogen atom, it is desirable to exist in the meta position or the para position of a diazo group. The substituent may exist by two or more pieces, and the substituent in such a case may be the same, or may differ. As for the benzene ring of another side, it is desirable to have an amino group as a substituent. Moreover, as an amino group Although you may be a non-permuted amino group and arylamino radicals, such as phenylamino Especially a dialkylamino radical is desirable and, as for the number of total carbon of such a dialkylamino radical, it is desirable that it is 2-8. For example, dimethylamino, diethylamino, methylethylamino, methylpropyl amino, dibutylamino, hydroxyethyl methylamino, etc. may be mentioned, and alkyl groups may connect, and rings (for example, a piperidine ring, a morpholine ring, etc.) may be formed.

[0025] As for the permutation location of such an amino group, it is desirable that it is the para position of a diazo group.

[0026] M is the central metal of a metal complex and a central metal should just form the complex of ligand:metal = 2:1 (mol). Central metals are Co, nickel, Cu, etc.

[0027] Unlike the ligand which has the ligand which does not become the same thing in this combination and therefore has A1 and B1, and A2 and B-2, the thing same as a ligand does not configurate A1, A2, B1 and B-2, or A1, A2 and B1 and B-2 to a metal. A ligand different here may mean a different thing including a substituent etc., and the ring frame of a ring may be the same.

[0028] In addition, the radical which has active hydrogen in a formula (1) is configured to a central metal in the form of an acid anion (the radical which has active hydrogen - when it is OH - O).

[0029] Y expresses a counter ion and x is a number for maintaining balance of a charge.

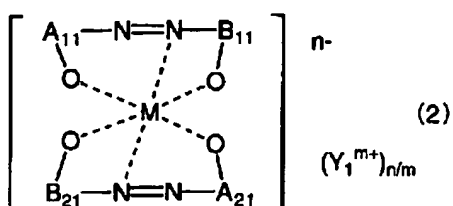
[0030] As an opposite cation, they are inorganic system cations, such as Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and calcium<sup>2+</sup>, R1R2R3R4N<sup>+</sup>, and Rone R2R3-N<sup>+</sup>(CH2) mN+R four R5R6 (it is here and R1, R2, R3, R4, R5, and R6 express a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, etc., respectively). m expresses the integer of 2-10. The ammonium ion expressed, the cation of rhodamine coloring matter, etc. are mentioned. In addition, a + univalent cyanine dye cation is mentioned as a desirable thing of an opposite cation. Especially as a cation, a cyanine dye cation is desirable.

[0031] As an opposite anion, halogenide ion, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, etc.), BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc. are mentioned.

[0032] Especially as azo metal complex coloring matter of this invention, the compound expressed with a formula (2) is desirable.

[0033]

[Formula 6]



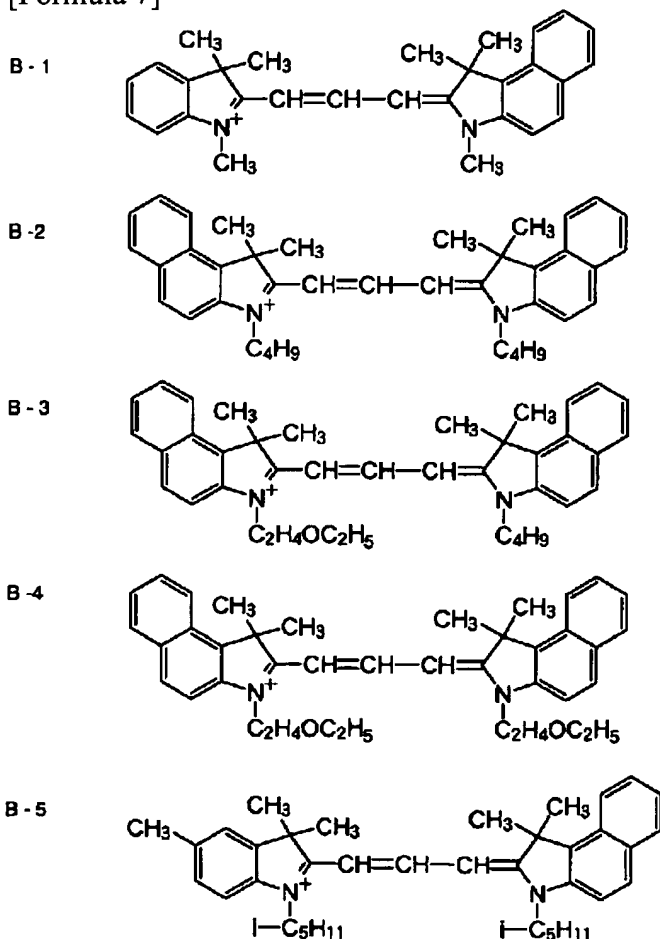
[0034] M is the thing of a formula (1), and the thing of homonymy among a formula (2). A<sub>11</sub>, A<sub>21</sub>, B<sub>11</sub>, and B<sub>21</sub> express the ring radical which has -O- in a substituent, and configure it in M in -O-. However, it is A<sub>11</sub> ≠ A<sub>21</sub> and/or B<sub>11</sub> ≠ B<sub>21</sub>, and the same ligand does not configure like a formula (1). n is 1 or 2, Y<sub>1</sub><sup>m+</sup> expresses the cation of +m \*\*, and m is 1 or 2.

[0035] The example of M is the same as a formula (1), and the example of the ring in the ring radical expressed with A<sub>11</sub>, A<sub>21</sub>, B<sub>11</sub>, and B<sub>21</sub> is the same as a formula (1), and the same is said of the desirable thing. The + univalent cyanine dye cation of especially Y<sub>m</sub><sup>+</sup> is desirable.

[0036] The example of a + univalent cyanine dye cation is shown below.

[0037]

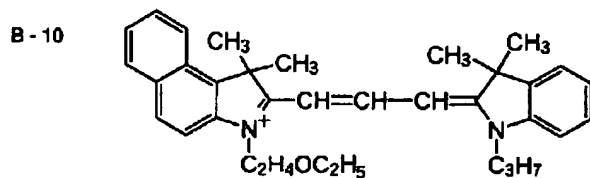
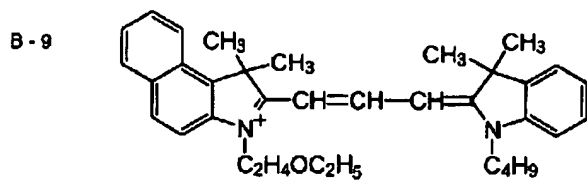
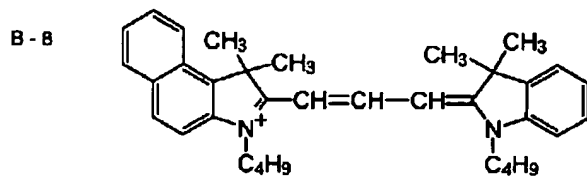
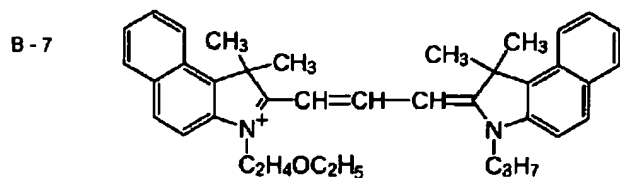
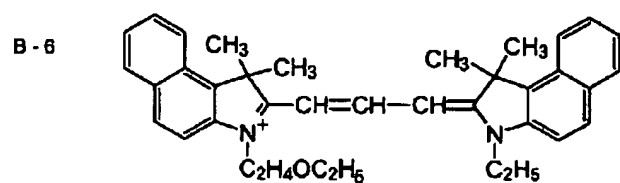
[Formula 7]



[0038]

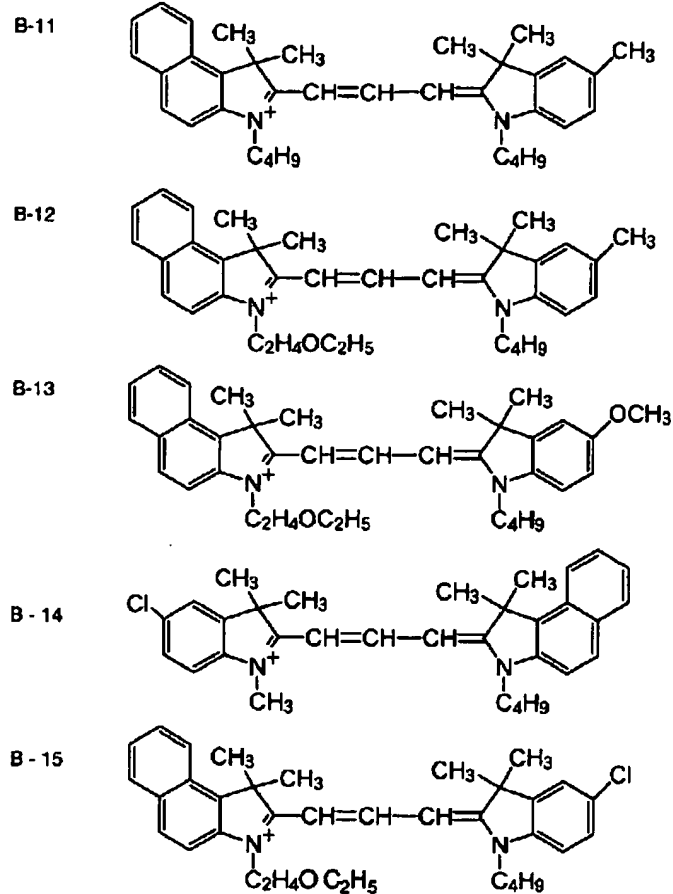
[Formula 8]





[0039]

[Formula 9]



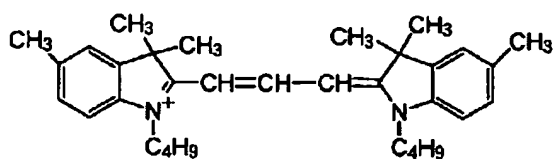
[0040]

[Formula 10]

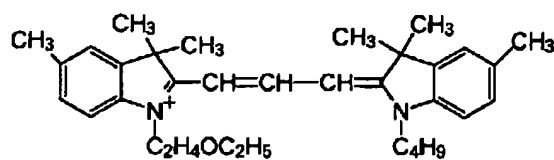
CC(C)C1=C(C2=CC=CC=C2N1C3=CC=CC=C3)C=CC=CC=C4C5=CC=CC=C5N(C)C4CCC(C)(C1=CC=C2C(=C1)C(=C3C(=C2)C(=C(C4=CC=C(C=C4)N(C)C)C=C3)N(C)C)C=C5C(=C(C=C(C=C5)N(C)C)C=C(C6=CC=C(C=C6)N(C)C)C=C(C7=CC=C(C=C7)N(C)C)C=C(C8=CC=C(C=C8)N(C)C)C=C(C9=CC=C(C=C9)N(C)C)C=C(C10=CC=C(C=C10)N(C)C)C=C(C11=CC=C(C=C11)N(C)C)C=C(C12=CC=C(C=C12)N(C)C)C=C(C13=CC=C(C=C13)N(C)C)C=C(C14=CC=C(C=C14)N(C)C)C=C(C15=CC=C(C=C15)N(C)C)C=C(C16=CC=C(C=C16)N(C)C)C=C(C17=CC=C(C=C17)N(C)C)C=C(C18=CC=C(C=C18)N(C)C)C=C(C19=CC=C(C=C19)N(C)C)C=C(C20=CC=C(C=C20)N(C)C)C=C(C21=CC=C(C=C21)N(C)C)C=C(C22=CC=C(C=C22)N(C)C)C=C(C23=CC=C(C=C23)N(C)C)C=C(C24=CC=C(C=C24)N(C)C)C=C(C25=CC=C(C=C25)N(C)C)C=C(C26=CC=C(C=C26)N(C)C)C=C(C27=CC=C(C=C27)N(C)C)C=C(C28=CC=C(C=C28)N(C)C)C=C(C29=CC=C(C=C29)N(C)C)C=C(C30=CC=C(C=C30)N(C)C)C=C(C31=CC=C(C=C31)N(C)C)C=C(C32=CC=C(C=C32)N(C)C)C=C(C33=CC=C(C=C33)N(C)C)C=C(C34=CC=C(C=C34)N(C)C)C=C(C35=CC=C(C=C35)N(C)C)C=C(C36=CC=C(C=C36)N(C)C)C=C(C37=CC=C(C=C37)N(C)C)C=C(C38=CC=C(C=C38)N(C)C)C=C(C39=CC=C(C=C39)N(C)C)C=C(C40=CC=C(C=C40)N(C)C)C=C(C41=CC=C(C=C41)N(C)C)C=C(C42=CC=C(C=C42)N(C)C)C=C(C43=CC=C(C=C43)N(C)C)C=C(C44=CC=C(C=C44)N(C)C)C=C(C45=CC=C(C=C45)N(C)C)C=C(C46=CC=C(C=C46)N(C)C)C=C(C47=CC=C(C=C47)N(C)C)C=C(C48=CC=C(C=C48)N(C)C)C=C(C49=CC=C(C=C49)N(C)C)C=C(C50=CC=C(C=C50)N(C)C)C=C(C51=CC=C(C=C51)N(C)C)C=C(C52=CC=C(C=C52)N(C)C)C=C(C53=CC=C(C=C53)N(C)C)C=C(C54=CC=C(C=C54)N(C)C)C=C(C55=CC=C(C=C55)N(C)C)C=C(C56=CC=C(C=C56)N(C)C)C=C(C57=CC=C(C=C57)N(C)C)C=C(C58=CC=C(C=C58)N(C)C)C=C(C59=CC=C(C=C59)N(C)C)C=C(C60=CC=C(C=C60)N(C)C)C=C(C61=CC=C(C=C61)N(C)C)C=C(C62=CC=C(C=C62)N(C)C)C=C(C63=CC=C(C=C63)N(C)C)C=C(C64=CC=C(C=C64)N(C)C)C=C(C65=CC=C(C=C65)N(C)C)C=C(C66=CC=C(C=C66)N(C)C)C=C(C67=CC=C(C=C67)N(C)C)C=C(C68=CC=C(C=C68)N(C)C)C=C(C69=CC=C(C=C69)N(C)C)C=C(C70=CC=C(C=C70)N(C)C)C=C(C71=CC=C(C=C71)N(C)C)C=C(C72=CC=C(C=C72)N(C)C)C=C(C73=CC=C(C=C73)N(C)C)C=C(C74=CC=C(C=C74)N(C)C)C=C(C75=CC=C(C=C75)N(C)C)C=C(C76=CC=C(C=C76)N(C)C)C=C(C77=CC=C(C=C77)N(C)C)C=C(C78=CC=C(C=C78)N(C)C)C=C(C79=CC=C(C=C79)N(C)C)C=C(C80=CC=C(C=C80)N(C)C)C=C(C81=CC=C(C=C81)N(C)C)C=C(C82=CC=C(C=C82)N(C)C)C=C(C83=CC=C(C=C83)N(C)C)C=C(C84=CC=C(C=C84)N(C)C)C=C(C85=CC=C(C=C85)N(C)C)C=C(C86=CC=C(C=C86)N(C)C)C=C(C87=CC=C(C=C87)N(C)C)C=C(C88=CC=C(C=C88)N(C)C)C=C(C89=CC=C(C=C89)N(C)C)C=C(C90=CC=C(C=C90)N(C)C)C=C(C91=CC=C(C=C91)N(C)C)C=C(C92=CC=C(C=C92)N(C)C)C=C(C93=CC=C(C=C93)N(C)C)C=C(C94=CC=C(C=C94)N(C)C)C=C(C95=CC=C(C=C95)N(C)C)C=C(C96=CC=C(C=C96)N(C)C)C=C(C97=CC=C(C=C97)N(C)C)C=C(C98=CC=C(C=C98)N(C)C)C=C(C99=CC=C(C=C99)N(C)C)C=C(C100=CC=C(C=C100)N(C)C)C=C(C101=CC=C(C=C101)N(C)C)C=C(C102=CC=C(C=C102)N(C)C)C=C(C103=CC=C(C=C103)N(C)C)C=C(C104=CC=C(C=C104)N(C)C)C=C(C105=CC=C(C=C105)N(C)C)C=C(C106=CC=C(C=C106)N(C)C)C=C(C107=CC=C(C=C107)N(C)C)C=C(C108=CC=C(C=C108)N(C)C)C=C(C109=CC=C(C=C109)N(C)C)C=C(C110=CC=C(C=C110)N(C)C)C=C(C111=CC=C(C=C111)N(C)C)C=C(C112=CC=C(C=C112)N(C)C)C=C(C113=CC=C(C=C113)N(C)C)C=C(C114=CC=C(C=C114)N(C)C)C=C(C115=CC=C(C=C115)N(C)C)C=C(C116=CC=C(C=C116)N(C)C)C=C(C117=CC=C(C=C117)N(C)C)C=C(C118=CC=C(C=C118)N(C)C)C=C(C119=CC=C(C=C119)N(C)C)C=C(C120=CC=C(C=C120)N(C)C)C=C(C121=CC=C(C=C121)N(C)C)C=C(C122=CC=C(C=C122)N(C)C)C=C(C123=CC=C(C=C123)N(C)C)C=C(C124=CC=C(C=C124)N(C)C)C=C(C125=CC=C(C=C125)N(C)C)C=C(C126=CC=C(C=C126)N(C)C)C=C(C127=CC=C(C=C127)N(C)C)C=C(C128=CC=C(C=C128)N(C)C)C=C(C129=CC=C(C=C129)N(C)C)C=C(C130=CC=C(C=C130)N(C)C)C=C(C131=CC=C(C=C131)N(C)C)C=C(C132=CC=C(C=C132)N(C)C)C=C(C133=CC=C(C=C133)N(C)C)C=C(C134=CC=C(C=C134)N(C)C)C=C(C135=CC=C(C=C135)N(C)C)C=C(C136=CC=C(C=C136)N(C)C)C=C(C137=CC=C(C=C137)N(C)C)C=C(C138=CC=C(C=C138)N(C)C)C=C(C139=CC=C(C=C139)N(C)C)C=C(C140=CC=C(C=C140)N(C)C)C=C(C141=CC=C(C=C141)N(C)C)C=C(C142=CC=C(C=C142)N(C)C)C=C(C143=CC=C(C=C143)N(C)C)C=C(C144=CC=C(C=C144)N(C)C)C=C(C145=CC=C(C=C145)N(C)C)C=C(C146=CC=C(C=C146)N(C)C)C=C(C147=CC=C(C=C147)N(C)C)C=C(C148=CC=C(C=C148)N(C)C)C=C(C149=CC=C(C=C149)N(C)C)C=C(C150=CC=C(C=C150)N(C)C)C=C(C151=CC=C(C=C151)N(C)C)C=C(C152=CC=C(C=C152)N(C)C)C=C(C153=CC=C(C=C153)N(C)C)C=C(C154=CC=C(C=C154)N(C)C)C=C(C155=CC=C(C=C155)N(C)C)C=C(C156=CC=C(C=C156)N(C)C)C=C(C157=CC=C(C=C157)N(C)C)C=C(C158=CC=C(C=C158)N(C)C)C=C(C159=CC=C(C=C159)N(C)C)C=C(C160=CC=C(C=C160)N(C)C)C=C(C161=CC=C(C=C161)N(C)C)C=C(C162=CC=C(C=C162)N(C)C)C=C(C163=CC=C(C=C163)N(C)C)C=C(C164=CC=C(C=C164)N(C)C)C=C(C165=CC=C(C=C165)N(C)C)C=C(C166=CC=C(C=C166)N(C)C)C=C(C167=CC=C(C=C167)N(C)C)C=C(C168=CC=C(C=C168)N(C)C)C=C(C169=CC=C(C=C169)N(C)C)C=C(C170=CC=C(C=C170)N(C)C)C=C(C171=CC=C(C=C171)N(C)C)C=C(C172=CC=C(C=C172)N(C)C)C=C(C173=CC=C(C=C173)N(C)C)C=C(C174=CC=C(C=C174)N(C)C)C=C(C175=CC=C(C=C175)N(C)C)C=C(C176=CC=C(C=C176)N(C)C)C=C(C177=CC=C(C=C177)N(C)C)C=C(C178=CC=C(C=C178)N(C)C)C=C(C179=CC=C(C=C179)N(C)C)C=C(C180=CC=C(C=C180)N(C)C)C=C(C181=CC=C(C=C181)N(C)C)C=C(C182=CC=C(C=C182)N(C)C)C=C(C183=CC=C(C=C183)N(C)C)C=C(C184=CC=C(C=C184)N(C)C)C=C(C185=CC=C(C=C185)N(C)C)C=C(C186=CC=C(C=C186)N(C)C)C=C(C187=CC=C(C=C187)N(C)C)C=C(C188=CC=C(C=C188)N(C)C)C=C(C189=CC=C(C=C189)N(C)C)C=C(C190=CC=C(C=C190)N(C)C)C=C(C191=CC=C(C=C191)N(C)C)C=C(C192=CC=C(C=C192)N(C)C)C=C(C193=CC=C(C=C193)N(C)C)C=C(C194=CC=C(C=C194)N(C)C)C=C(C195=CC=C(C=C195)N(C)C)C=C(C196=CC=C(C=C196)N(C)C)C=C(C197=CC=C(C=C197)N(C)C)C=C(C198=CC=C(C=C198)N(C)C)C=C(C199=CC=C(C=C199)N(C)C)C=C(C200=CC=C(C=C200)N(C)C)C=C(C201=CC=C(C=C201)N(C)C)C=C(C202=CC=C(C=C202)N(C)C)C=C(C203=CC=C(C=C203)N(C)C)C=C(C204=CC=C(C=C204)N(C)C)C=C(C205=CC=C(C=C205)N(C)C)C=C(C206=CC=C(C=C206)N(C)C)C=C(C207=CC=C(C=C207)N(C)C)C=C(C208=CC=C(C=C208)N(C)C)C=C(C209=CC=C(C=C209)N(C)C)C=C(C210=CC=C(C=C210)N(C)C)C=C(C211=CC=C(C=C211)N(C)C)C=C(C212=CC=C(C=C212)N(C)C)C=C(C213=CC=C(C=C213)N(C)C)C=C(C214=CC=C(C=C214)N(C)C)C=C(C215=CC=C(C=C215)N(C)C)C=C(C216=CC=C(C=C216)N(C)C1=CC=C2C(=C1)S=C(N2C)C=CC=CC=C3C4=CC=CC=C5C(=C3)S=C(N4C)C=CC=CC=C5CN1C(=O)c2ccccc2O1=CC=C/C=C/C=C/C=C2C(=O)N(CCCOC(=O)C)C3=CC=CC=C3O2COc1ccc2c(c1)[C+]2(C)C=C/C=C/C=C/C=C2C(C)(C)c3cc(OC)ccc3N2CC

[Formula 11]

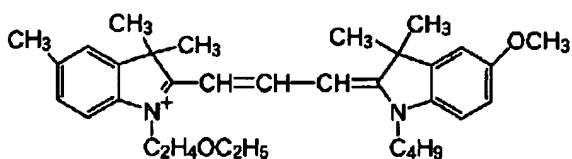
B-21



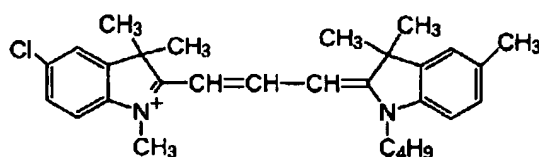
B-22



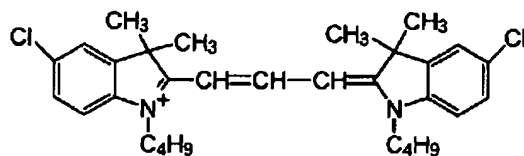
B-23



B - 24

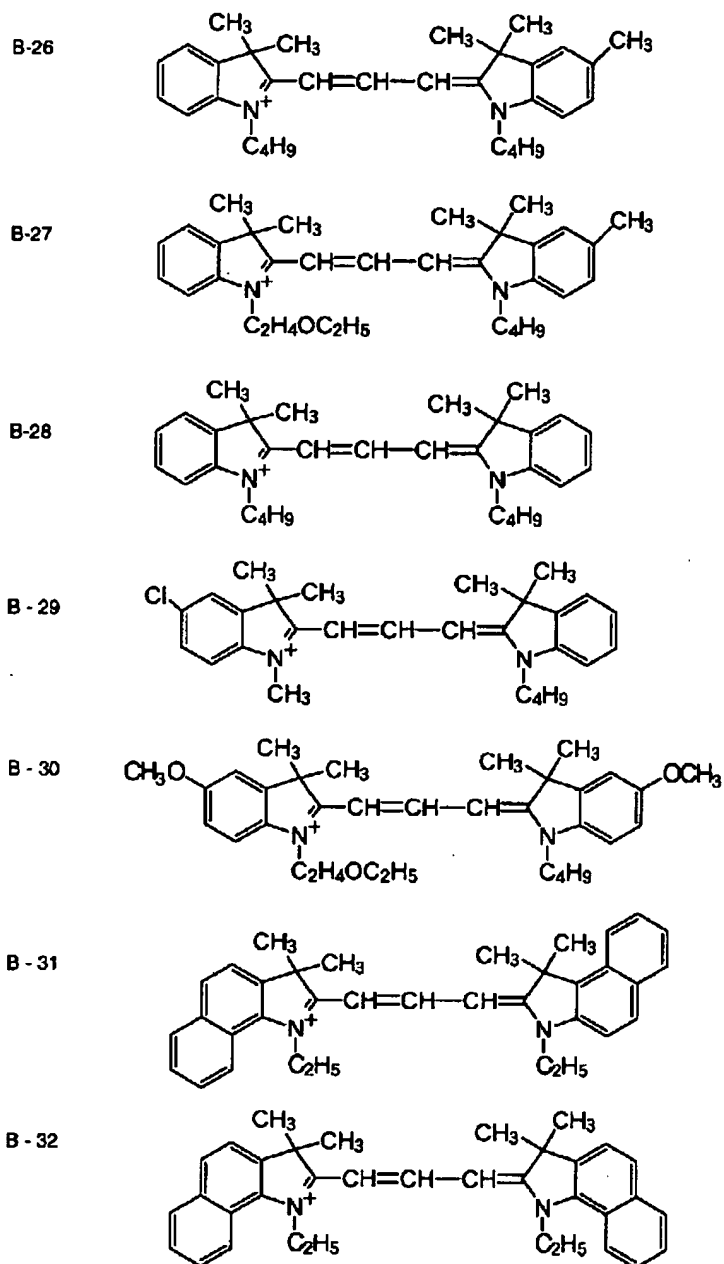


B - 25



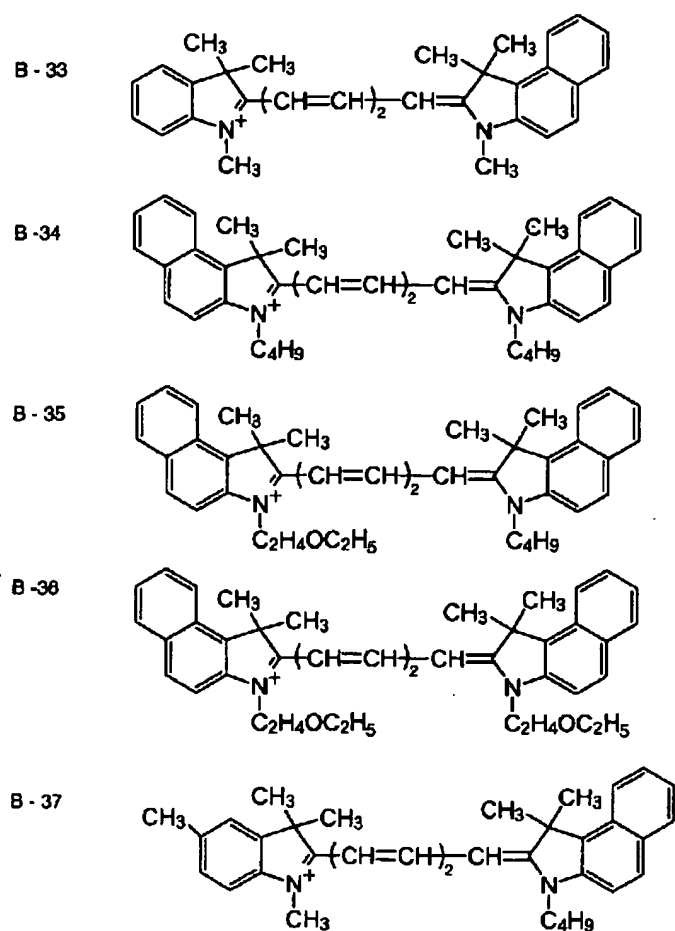
[0042]

[Formula 12]



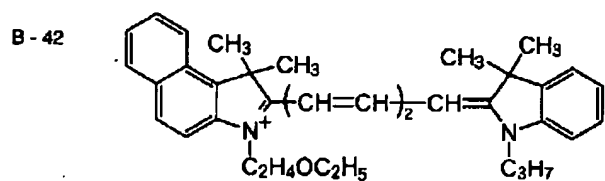
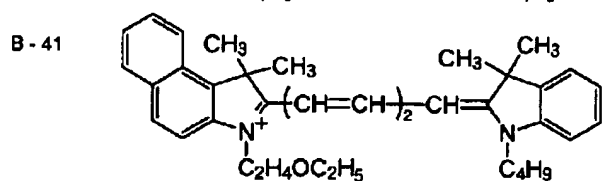
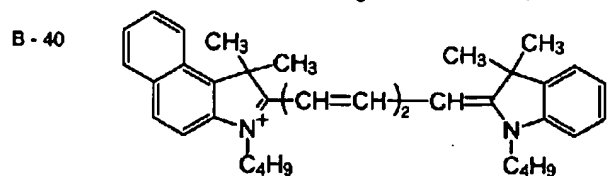
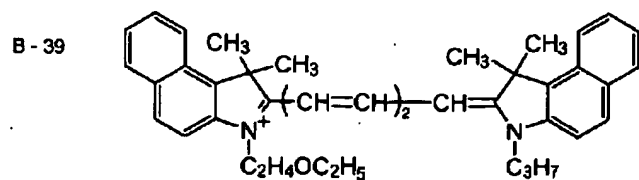
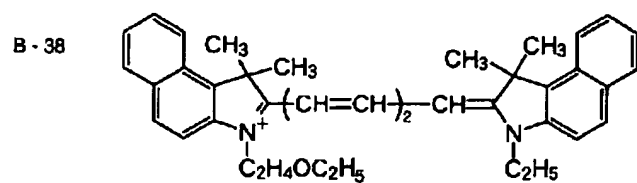
[0043]

[Formula 13]



[0044]

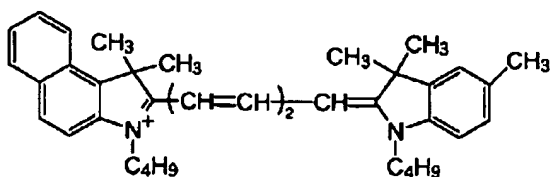
[Formula 14]



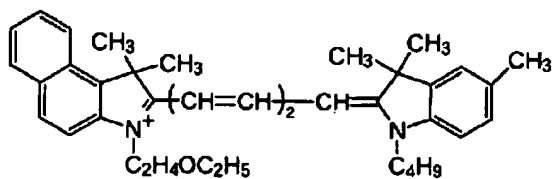
[0045]

[Formula 15]

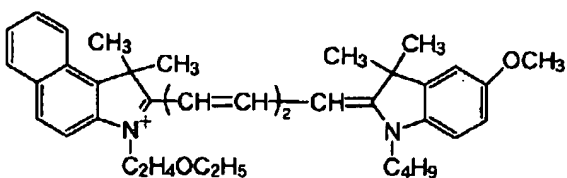
B-43



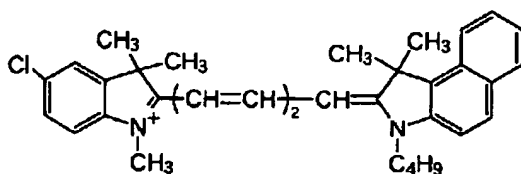
B-44



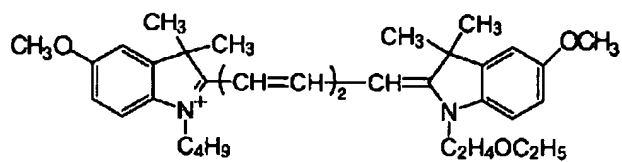
B-45



B - 46



B - 47

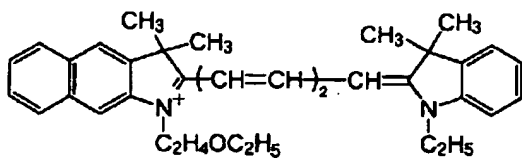


[0046]

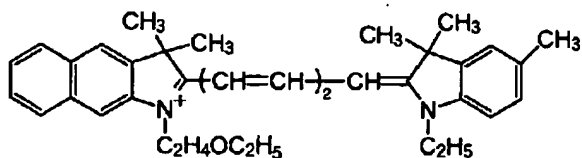
[Formula 16]



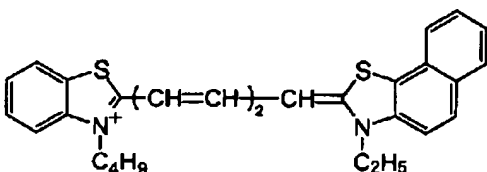
B - 48



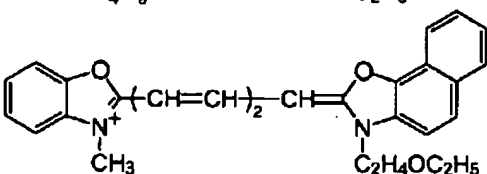
B - 49



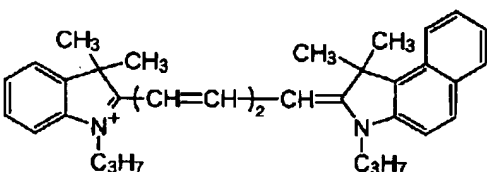
B - 50



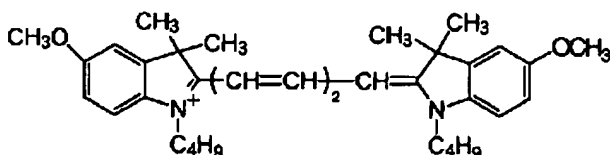
B - 51



B - 52



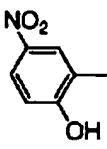
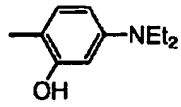
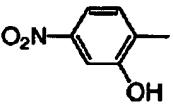
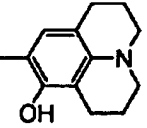
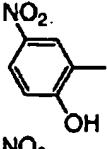
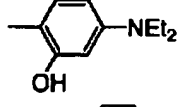
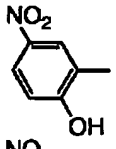
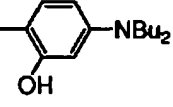
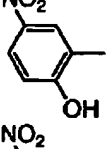
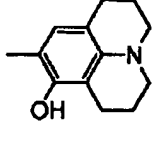
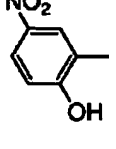
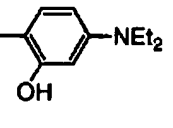
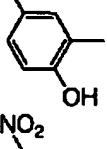
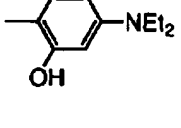
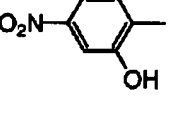
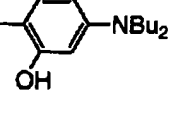
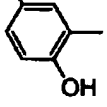
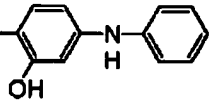
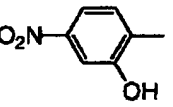
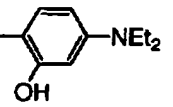
B - 53



[0047] Although the coloring matter structure expressed with a formula (1) below is shown, this invention is not limited to these. Here, A1 of a formula (1) and the combination of a display of B1 grade show, and the valence of complex ion is also written together. Moreover, Me, Et, and Bu in an example show methyl, ethyl, and butyl respectively.

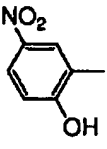
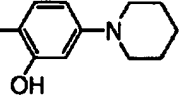
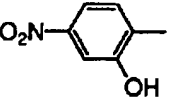
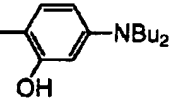
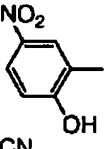
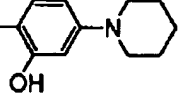
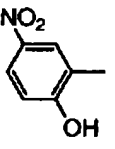
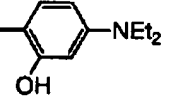
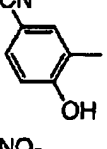
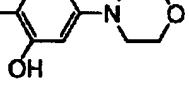
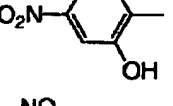
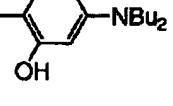
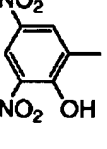
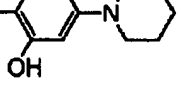
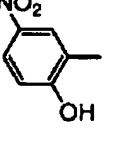
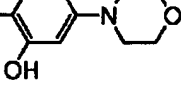
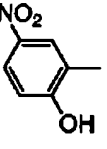
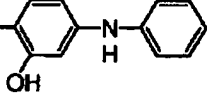
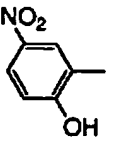
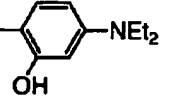
[0048]

[Formula 17]

| 化合物No. | A <sub>1</sub>  | B <sub>1</sub>  | A <sub>2</sub>  | B <sub>2</sub>   | M  | 錯イオンの価数 | Y    | x |
|--------|---|---|---|--|----|---------|------|---|
| I-1    |  |  |  |   | Co | -1      | B-12 | 1 |
| I-2    |  |  |  |  | Co | -1      | B-12 | 1 |
| I-3    |  |  |  |  | Co | -1      | B-11 | 1 |
| I-4    |  |  |  |  | Co | -1      | B-15 | 1 |
| I-5    |  |  |  |  | Co | -1      | B-8  | 1 |

[0049]

[Formula 18]

| 化合物No. | A <sub>1</sub>  | B <sub>1</sub>  | A <sub>2</sub>  | B <sub>2</sub>   | M  | 錯イオンの価数 | Y    | x |
|--------|---|---|---|--|----|---------|------|---|
| I-6    |  |  |  |  | Co | -1      | B-9  | 1 |
| I-7    |  |  |  |  | Co | -1      | B-15 | 1 |
| I-8    |  |  |  |  | Co | -1      | B-13 | 1 |
| I-9    |  |  |  |  | Co | -1      | B-5  | 1 |
| I-10   |  |  |  |  | Co | -1      | B-33 | 1 |

[0050]

[Formula 19]

| 化合物No. | A <sub>1</sub> | B <sub>1</sub> | A <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> | M  | 錯イオンの価数 | Y    | x |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---------|------|---|
| I-11   |                |                |                |                | Co | -1      | B-41 | 1 |
| I-12   |                |                |                |                | Co | -1      |      | 1 |
| I-13   |                |                |                |                | Co | -1      | B-5  | 1 |

[0051]

[Formula 20]

| 化合物No. | A <sub>1</sub> | B <sub>1</sub> | A <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> | M  | 錯イオンの価数 | Y                             | x |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---------|-------------------------------|---|
| II-1   |                |                |                |                | Ni | 0       | -                             | - |
| II-2   |                |                |                |                | Ni | 0       | -                             | - |
| II-3   |                |                |                |                | Co | +1      | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1 |
| II-4   |                |                |                |                | Ni | 0       | -                             | - |
| II-5   |                |                |                |                | Co | +1      | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1 |
| II-6   |                |                |                |                | Ni | 0       | -                             | - |

[0052] A ligand is compounded to a well-known approach, respectively, it can be mixed again, and the azo metal complex of a formula (1) can be complexed.

[0053] Moreover, what is necessary is just to exchange cations according to a well-known approach using the coloring matter of I-salt of cyanine dye, or a ClO<sub>4</sub>-salt according to the cation of the cyanine dye made into the purpose, after compounding an azo complex with Na<sup>+</sup> salt or K<sup>+</sup> salt, in order to obtain azo dye with the cation of cyanine dye.

[0054] The coloring matter of this invention may use two or more sorts together, using only one sort as

coloring matter for recording layers.

[0055] These coloring matter is excellent in lightfastness, and the solubility to the spreading solvent of this invention becomes large markedly compared with the azo metal complex which the two same ligands from the structural description which also says two sorts of different ligands suddenly configured. The solubility in this case is 6.0 - 20wt%. It is extent and has sufficient solubility to prepare coloring matter content coating liquid.

[0056] The spreading solvent for recording layer \*\*\*\* of this invention does not invade the polycarbonate resin (PC) currently used widely as a substrate ingredient of an optical recording medium.

[0057] Especially, the aliphatic series saturated alcohol (especially non-permuted monohydric alcohol) of carbon numbers 3-6 is preferably used for a solvent. The example is shown in Table 1. It combines and the melting point and the boiling point are described. That the melting point is not indicated to be is the liquefied matter with a melting point of -10 degrees C or less.

[0058]

[Table 1]

| アルコール名           | 融点(℃) | 沸点(℃) |
|------------------|-------|-------|
| 1-プロパノール         | -126  | 97    |
| イソプロパノール         | -89   | 82    |
| n-ブタノール          | -89   | 117   |
| イソブタノール          | -108  | 108   |
| 2-ブタノール          | -114  | 99.5  |
| 1-ペンタノール         | -78   | 137   |
| 2-ペンタノール         |       | 119   |
| 3-ペンタノール         | <-75  | 115   |
| 2-メチル-1-ブタノール    | <-70  | 128   |
| イソペンチルアルコール      | -117  | 130   |
| t-ペンチルアルコール      | -12   | 102   |
| 3-メチル-2-ブタノール    |       | 112   |
| 1-ヘキサノール         | -52   | 157   |
| 2-ヘキサノール         |       | 139   |
| 3-ヘキサノール         |       | 135   |
| 3,3-ジメチル-1-ブタノール | -60   | 142   |
| 2-エチルブタノール       | -15   | 147   |
| 2-メチル-1-ペンタノール   |       | 148   |
| 3-メチル-1-ペンタノール   |       | 152   |
| 2-メチル-2-ペンタノール   | -109  | 122   |
| 3-メチル-2-ペンタノール   |       | 151   |
| 4-メチル-1-ペンタノール   |       | 161   |
| 3-メチル-3-ペンタノール   | -38   | 126   |
| 4-メチル-2-ペンタノール   |       | 132   |
| 2-メチル-3-ペンタノール   |       | 128   |

[0059] Two or more sorts may be mixed and these solvents may be used. Moreover, although it is desirable to use only these solvents, it is 20wt(s)% of the total amount of solvents. Other solvents may be used together as long as it is the following.

[0060] the concentration of the coloring matter in the coating liquid for recording layer \*\*\*\* -- 0.5 - 4.0wt% it is .

[0061] Moreover, coating liquid may be made to contain a spreading binder, a dispersant, a stabilizer, etc.

[0062] The recording layer of the optical recording medium of this invention may be made to contain the light absorption coloring matter of other classes besides the coloring matter of this invention. As such coloring matter, with cyanine system coloring matter and the above, the metal complex coloring matter of another kind, styryl system coloring matter, and Pori Phi Lynne system coloring matter are

mentioned, and the azo dye of another kind, a formazan metal complex, etc. are mentioned with the above. In such a case, what is necessary is to make such coloring matter contain and just to \*\*\*\* a recording layer in coating liquid.

[0063] In addition, other coloring matter used together with the coloring matter (it includes in the coloring matter of this invention also when forming other coloring matter ion and salts) of this invention is 40wt(s)% of the whole coloring matter. It is desirable that it is the following.

[0064] Painting of a recording layer has the desirable membrane formation by the spin coat method.

[0065] A paint film is dried behind the above spin coats if needed. Thus, although the record layer thickness formed is suitably set up according to the reflection factor made into the purpose, it is usually 500-3000Å (50-300nm).

[0066] As for the optical recording medium of this invention, it is desirable that they are a recordable digital videodisc (DVD-R), a recordable compact disk (CD-R), etc., and coloring matter can be chosen and used according to the operating wavelength.

[0067] The example of a configuration of the recordable digital videodisc (DVD-R) which performs record and playback with the short wavelength of about 600-680nm which is one example of the desirable mode of the optical recording medium of this invention is shown in drawing 1. Drawing 1 is a fragmentary sectional view.

[0068] As shown by drawing 1, the optical recording disk 10 is an optical recording disk corresponding to DVD specification, and protective coat [ of two disks of the same structure ] 15 and protective coat 25 comrades are stuck, and it forms them. The thickness of the adhesives layer 50 is 10-200 micrometers. It is extent. The thickness per substrate in this case (usually polycarbonate resin) carries out sequential formation of a recording layer 13, a reflecting layer 14, and the protective coat 15 on the substrate 12 which is 0.6mm and has a groove 123, forms a recording layer 23, a reflecting layer 24, and a protective coat 25 similarly on the substrate 22 which has a groove 223 on the other hand, is stuck as mentioned above, is put together, and is obtained. As the approach of lamination, hot melt adhesive, delayed effect UV adhesives, a pressure sensitive adhesive sheet, etc. can be used.

[0069] in order for substrates 12 or 22 to be disk-like things and to enable the record and playback from the rear-face side of a substrate 2 -- record light and playback light (the wavelength of about 600-680nm -- receiving -- substantial -- transparency (88% or more of permeability [ Preferably ]) -- good [ to form using resin or glass ].) Moreover, let magnitude be a thing with a diameter [ of about 64-200mm ], and a thickness of about 0.6mm.

[0070] As shown in drawing 1, the grooves 123 or 223 for tracking are formed in the recording layer 13 of substrates 12 or 22, or 23 forming faces. grooves 123 or 223 are spiral-like continuation mold grooves -- desirable -- the depth -- 0.05-0.23 micrometers (500-2300Å) width of face -- 0.20-0.40 micrometers a groove pitch -- 0.65-0.85 micrometers it is -- things are desirable. A good tracking signal can be acquired without lowering the reflective level of a groove by considering a groove as such a configuration. It is 0.20-0.40 micrometers especially about groove width of face. It is important and regulating is 0.20 micrometers about groove width of face. If it is the following, the tracking signal of sufficient magnitude will be hard to be acquired, and a jitter will tend to become large by slight offset of the tracking at the time of record. Moreover, if groove width of face becomes large, it will become easy to produce waveform distortion.

[0071] As for substrates 12 or 22, it is desirable in quality of the material to use resin, and various thermoplastics, such as polycarbonate resin, acrylic resin, amorphous polyolefine, TPX, and polystyrene system resin, is suitable for them. And according to well-known approaches, such as injection molding, it can manufacture using such resin. As for grooves 123 or 223, it is desirable to form at the time of shaping of substrates 12 or 22. In addition, the resin layer which has grooves 123 or 223 by 2P law etc. after a substrate 12 or 22 manufactures may be formed. Moreover, a glass substrate may be used depending on the case.

[0072] As shown in drawing 1, the recording layers 13 or 23 \*\*\*\*(ed) by substrates 12 or 22 are preferably formed by the spin coat method as mentioned above using the aforementioned coloring matter content coating liquid. According to the usual conditions, a rotational frequency is adjusted

between 500 - 5000rpm, spin covering it over a periphery from inner circumference, and it should just perform it.

[0073] Thus, the thickness of the recording layers 13 or 23 formed is 50-300nm (500-3000Å), and the complex index of refraction in record light and playback light wave length is real part  $n=2.0-2.8$  and  $k=0.4$  or less imaginary part.

[0074] By the above-mentioned thickness out of range, it becomes difficult for a reflection factor to fall and to perform good playback.

[0075] Moreover, good record and playback can be performed by regulating  $n$  and  $k$  as mentioned above. If  $k$  exceeds 0.4, sufficient reflection factor will not be obtained. The modulation factor of a signal has too small  $n$  at less than 2.0. Although there is especially no limit in the upper limit of  $n$ , it is usually about 2.8 from the convenience on composition of a coloring matter compound etc.

[0076] In addition,  $n$  and  $k$  of a recording layer \*\*\*\* a recording layer on a predetermined transparency substrate on conditions actual in thickness of about 40-100nm, produce the sample for measurement, and ask for it by subsequently measuring the reflection factor which lets the substrate of this sample for measurement pass, or the reflection factor from a recording layer side. In this case, a reflection factor is measured in specular reflection (about 5 degrees) using record playback light wave length (635nm or 650nm). Moreover, the permeability of a sample is measured. And what is necessary is just to compute  $n$  and  $k$  from such measured value, for example according to Kioritz complete-works "optical" Ishiguro [ Kozo ] P168-178.

[0077] As shown in drawing 1 , on a recording layer 13 or 23, it sticks directly, and reflecting layers 14 or 24 are \*\*\*\*(ed). As reflecting layers 14 or 24, it is good to use a high reflection factor metal thru/or alloys, such as Au, Cu, aluminum, Ag, AgCu, AgPdCu, and AgSb. As for the thickness of reflecting layers 14 or 24, it is desirable that it is more than 50nm (500Å), and it should just \*\*\*\* it by vacuum evaporation, a spatter, etc. Moreover, although there is especially no limit in the upper limit of thickness, when cost, production working hours, etc. are taken into consideration, it is desirable that it is below 120nm (1200Å) extent. The reflection factor which a reflection factor a reflecting layer 14 or independent [ 24 ] becomes 90% or more, and lets the substrate of the non-Records Department of a medium pass by this is enough.

[0078] As shown in drawing 1 , protective coats 15 or 25 are \*\*\*\*(ed) on a reflecting layer 14 or 24. Protective coats 15 or 25 are usually 0.5-100 micrometers from the various resin quality of the materials, such as for example, ultraviolet-rays hardening resin. What is necessary is just to \*\*\*\* in the thickness of extent. Protective coats 15 or 25 may be stratified, or may be sheets-like. What is necessary is just to form protective coats 15 or 25 by the usual approaches, such as a spin coat, gravure spreading, a spray coat, and dipping.

[0079] In order to perform record thru/or a postscript on the optical recording disk 1 of such a configuration, record light (635nm or 650nm) is irradiated in the shape of a pulse through substrates 12 or 22, and the rate of a light reflex of the exposure section is changed. In addition, if record light is irradiated, recording layers 13 or 23 will absorb light, and will generate heat, and substrates 12 or 22 will also be heated by coincidence. Consequently, fusion and decomposition of coloring matter etc. of the recording layer quality of the material arise, a pressure joins the interface of a recording layer 13, a substrate 12, or a recording layer 23 and a substrate 22, and the base and side attachment wall of a groove may be made to deform [ near the interface of substrates 12 or 22 and recording layers 13 or 23 ].

[0080]

[Example] This invention is not restricted by the following examples, although the concrete example of this invention is shown with the example of a comparison and this invention is hereafter explained further to a detail.

[0081] The recording layer which contains coloring matter with a spin coat method was formed at the thickness of 1000Å (100nm) on the polycarbonate resin substrate with a diameter [ of 120mm ] which has PURIGURUBU (depth [ of 0.12 micrometers ], width-of-face [ of 0.30 micrometers ], and groove pitch 0.74micrometer), and a thickness of 0.6mm, using coloring matter I-1 as coloring matter for

example 1 optical-recording layers. As coating liquid in this case, it is 1.5wt%. The isobutanol solution was used. Next, Au reflecting layer was formed in this recording layer by the sputter at the thickness of 850Å, and the protective coat with the still more transparent acrylic resin of an ultraviolet curing mold (5 micrometers of thickness) was formed. The protective coat of two disks formed similarly was \*\*\*\*ed inside, it stuck with adhesives, and the disk was produced (refer to drawing 1 ). This is set to sample No.1.

[0082] Moreover, in sample No.1, as coloring matter for recording layers, coloring matter as shown in Table 2 instead of and each solvent were used by each concentration, respectively, and also the sample was produced similarly (Table 2). [ coloring matter I-1 ]

[0083] Thus, to the produced sample, the signal was recorded for the membrane formation condition and the substrate condition after spreading by linear velocity 3.5 m/s using 635nm of laser light after a check, then, this disk was played with 650nm laser light of linear velocity 3.5 m/s, and the property was evaluated. In addition, it was lens aperture NA=0.60. The property was evaluated about the reliability trial of jitter (Jitter) and 80-degree-C80%RH 100 hours. A result is shown in Table 2.

[0084]

[Table 2]

| サンプル<br>No. | 色素   | 塗布溶媒     | 塗布濃度<br>(wt%) | 成膜状態 | 基板状態 | ジッター<br>(%) | 信頼性試験 |
|-------------|------|----------|---------------|------|------|-------------|-------|
| 1           | I-1  | イソブタノール  | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.6         | 問題なし  |
| 2           | I-2  | 2-ブタノール  | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.5         | 問題なし  |
| 3           | I-3  | n-プロパノール | 1.2           | 良好   | 良好   | 7.8         | 問題なし  |
| 4           | I-4  | 3-ペンタノール | 2             | 良好   | 良好   | 7.2         | 問題なし  |
| 5           | I-5  | イソブタノール  | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.8         | 問題なし  |
| 6           | I-6  | 2-ブタノール  | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.6         | 問題なし  |
| 7           | II-1 | イソブタノール  | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.7         | 問題なし  |
| 8           | II-2 | イソブタノール  | 1.5           | 良好   | 良好   | 8.1         | 問題なし  |
| 9           | I-13 | n-プロパノール | 1.5           | 良好   | 良好   | 7.7         | 問題なし  |

[0085] Since its membrane formation condition is also better than the result of Table 2 since the solvent of this invention dissolves coloring matter well, without invading a substrate, and a jitter is also good, it turns out that it excels also as a disk. Moreover, it turns out that the result of having excelled also about the reliability trial was shown and the disk which can be borne also to an accelerated test has been formed.

[0086] Moreover, after saving the above-mentioned spreading solvent for one month, when applied like the above, the completely same result was obtained. It turns out that the stability as coating liquid is higher than this result.

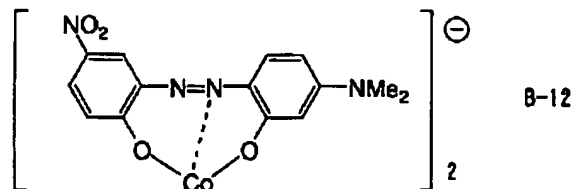
[0087] The disk into which coloring matter and a spreading solvent were changed like example of comparison 1 example 1 as shown in Table 3 was formed. Thus, although the membrane formation condition and the substrate condition after spreading as well as an example 1 were checked to the produced sample, there was nothing that is satisfied.

[0088]

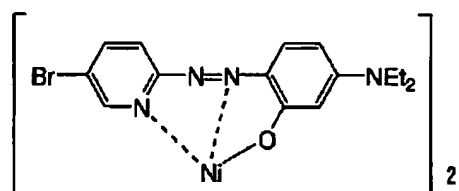
[Table 3]

| サンプル No. | 色素  | 塗布溶媒(濃度)        | 成膜状態・基板状態             |
|----------|-----|-----------------|-----------------------|
| 11       | R-1 | 2-ブタノール(1.5wt%) | 色素溶解せず。               |
| 12       | I-7 | メタノール(2wt%)     | 色素溶解したが、基板のグループ'侵された。 |
| 13       | I-8 | エタノール(2.0wt%)   | 色素溶解したが、基板のグループ'侵された。 |
| 14       | R-2 | 2-ブタノール(1.5wt%) | 色素溶解せず。               |

比較色素 R-1



比較色素 R-2



[0089]

[Effect of the Invention] According to this invention, laser absorption coloring matter can be dissolved in high concentration, and the life of the spreading solvent is also long, and disk formation with the shelf life cheap [ moreover ] and sufficient [ membrane formation nature is good, and ] which was excellent in the property using the spreading solvent which has a bad influence on an environment, and which is not things can be performed, without invading a substrate.

[Translation done.]